EIN BEITRAG ZUR GEOCHEMIE DES STRONTIUMS IN CA-SULFAT-GESTEINEN

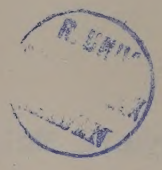
Inaugural-Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Gerhard Müller
aus St. Ingbert

Saarbrücken 1964

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN



Tag der mündlichen Prüfung: 23.11.1964

Der Dekan: Prof.Dr.F.Seel

Berichterstatter: Prof.Dr.F.Rost

Prof.Dr.F.Firtion

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Das Auftreten von Sr in den Mineralien der salinaren Sedimentation	3
	a. Sr in Karbonaten	3
	b. Sr in Sulfaten	8
	1. Gips	8
	2. Anhydrit	17
	3. Polyhalit	18
	4. Coelestin	19
	c. Sr in Boraten und Tonen	25
III.	Der q-Wert	27
	a. Die Berechnung und Bedeutung des q-Wertes	27
	b. Die Veränderungsmöglichkeiten des q-Wertes	33
IV.	Die Veränderungen des Meerwassers	38
	a. Karbonatausscheidung	38
	1. Berechnung der Karbonatausscheidung	39
	2. Ergebnisse	41
	3. Die Mineralien der Karbonatausscheidung	45
	4. Die Bedeutung der Karbonate beim Mg-Sulfatdefizit	46
	b. Gipsausscheidung	49
	c. Sulfatreduktion	54
	d. Zufuhr von Bikarbonatlösungen	59
	e. Zufuhr von Sulfatlösungen mit Sulfat im Überschuß gegen Ca	62
	f. Zufuhr von Ca-Sulfatlösungen	62
	g. Kombinationen	63
	h. Strontianitausscheidung	65
	i. Isomorpher Sr-Gehalt und Strontianitgehalt in Sedimenten	68
	k. Zufuhr von Sr durch Festlandslösungen	70
V.	Die Konzentrationsverhältnisse in eindunstenden Meeresbecken	73
VI.	Die Sr-Gehalte bei den Umwandlungen Gips-Anhydrit-Gips	80

VII. Die Analysen 84
a. Probenahme 84
b. Aufbereitung der Proben 85
c. Voraussetzungen des Analysenganges 85
d. Analysengang 86
VIII. Die Sr-Gehalte der untersuchten Ablagerungen 94
a. Der Zechstein 2 (Staßfurt-Serie) 94
b. Der Zechstein 1 (Werra-Serie) 102
c. Der Zechstein 3 (Leine-Serie) 108
d. Der mittlere Muschelkalk 111
1. Der Grundanhydrit 116
2. Der Hauptanhydrit 128
e. Der mittlere Keuper 131
1. Die Grundgipsschichten 132
2. Die nicht dem Grundgips entsprechenden Vorkommen 137
f. Das Tertiär 139
1. Die Gipsvorkommen des Pariser Beckens 139
2. Weitere tertiäre Vorkommen 155
g. Die alpinen Gipsvorkommen 156
h. Weitere Vorkommen 158
i. Die q-Werte der nicht aus Meerwasserlösungen hervorgegangenen Gipse 159
IX. Schlußbetrachtung 165
X. Zusammenfassung 166

Literaturverzeichnis

Analysentabellen

I. Einleitung

Die ersten Werte über die Sr-Gehalte von Ca-Sulfaten stammen von W.NOLL aus dem Jahre 1933. Da diese Arbeit die gesamte Geochemie des Strontiums umfasste, war die Zahl der Sr-Analysen von Ca-Sulfaten nur sehr gering. Die Veröffentlichungen von A.G.HERRMANN (A.G.HERRMANN 1961 und HERRMANN in W.JUNG und G.KNITZSCHKE 1960 und 1961) brachten eine ganze Reihe eingehender Sr-Analysen von Ca-Sulfatgesteinen und von weiteren Mineralien und Gesteinen der salinaren Sedimentation.

Weiter sind noch wichtig die Arbeiten von O.BRAITSCH (1962) und GERMAN MÜLLER (1962). Die bei beiden angeführten Sr-Analysen von Ca-Sulfatgesteinen sind meist ohne Bezug auf die Gesamtanalysen oder speziellere Gegebenheiten, teilweise nur als Mittelwerte angeführt, was vor allem auf die Veröffentlichung von GERMAN MÜLLER (1962) zutrifft. Beide Arbeiten enthalten aber für das Gesamtverhalten des Sr im Salinarzyklus wichtige Angaben, die auch für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind, zumal das Kapitel über die Sr-Gehalte der Ca-Sulfate bei GERMAN MÜLLER (1962) in folgenden Sätzen gipfelt:

"Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen über den Sr-Gehalt evaporitischer Anhydrite möchten wir das Fehlen einer Beziehung zwischen der Stellung des Anhydrits im Salinarzyklus und der Höhe des Sr-Gehalts erblicken... So wenig eine Differenzierung des Sr-Gehaltes von Anhydriten innerhalb eines Salinarzyklus auftritt, so wenig unterscheiden sich die Sr-Gehalte der Anhydrite aus verschiedenen Formationen."

Bei Beginn dieser Arbeit waren die oben angeführten Veröffentlichungen noch nicht erschienen. Da in diesen Arbeiten jedoch das Hauptgewicht nicht speziell bei den Ca-Sulfatgesteinen allein lag, blieb die Notwendigkeit einer eingehenderen Bearbeitung des Sr-Gehaltes dieser Gesteine nach wie vor bestehen. Der Verfasser hat zu diesem Zwecke

über 450 Einzelproben untersucht,worüber hier berichtet werden soll.

Bei seiner Arbeit und vor allem bei der Beschaffung der Proben wurde der Verfasser freundlicherweise von sehr vielen Seiten unterstützt.Alle hier aufzuführen würde zuviel Raum erfordern,weshalb der Verfasser an dieser Stelle allen gemeinsam sehr herzlich danken möchte.

Einen namentlichen Dank möchte der Verfasser seinem Lehrer,Herrn Professor Dr.F.Rost für die Wahl des Themas und die zuteil gewordene Unterstützung aussprechen, desgleichen bei Fräulein R.Müller und Herrn W.Schreiber, die bei der Aufbereitung und den Analysen einen großen Teil der Arbeit tragen halfen.Vor allem gilt der Dank auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft,durch deren Beihilfen diese Arbeit erst ermöglicht wurde.

II. Das Auftreten von Sr in den Mineralien der salinaren Sedimentation

Vor der Besprechung der einzelnen Mineralien sei vorausgeschickt, daß der hier verwendete q-Wert den Quotienten aus dem Sr-Gehalt und dem Ca-Gehalt (beide ausgedrückt in Gewichtsprozenten) der Proben darstellt. Um bequeme Werte zu erhalten, wird dieser Quotient mit dem Faktor 1.000 multipliziert.

$$q = \frac{\% \text{ Sr}}{\% \text{ Ca}} \times 1.000$$

a. Sr in Karbonaten

Der genaue Beginn einer salinaren Sedimentation (=chemische Sedimentation durch die Konzentrierung von Meerwasser) ist an dem Punkt anzusetzen, wo durch die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von Ca-Karbonat eine Ausscheidung einsetzt, die normalerweise aus Calcit besteht. Praktisch lässt sich diese Grenze nicht festlegen, da die meisten Kalkgesteine Mischungen aus "organogenen" und "salinaren" Karbonatanteilen darstellen.

Sofern nur die höher salinaren Sedimentationsprodukte Steinsalz, K- und Mg-Salze interessieren, lässt sich die Grenze einfacherweise an das Erscheinen von Ca-Sulfaten binden. Betrachtet man jedoch die Ca-Sulfatgesteine selbst, wie es hier geschehen soll, so ist auch die Frage der Grenzziehung zu den Karbonaten zu erläutern, da diese vielfach alle Übergänge zu reinen Ca-Sulfatgesteinen bilden.

Diese Frage besitzt hier umso mehr Interesse, als organogene Kalke durchschnittlich wesentlich höhere Sr-Gehalte aufweisen als nicht-organogene Kalke und (die häufiger vorliegenden) Dolomit-Gesteine. Bei den vorliegenden Analysen zeigt es sich, daß verschiedentlich zwischen dem Sr-Gehalt und der Karbonatführung ein qualitativer Zusammenhang besteht. Aus diesem Grunde ist es notwendig, die Frage des Sr-Gehalts in den Karbonatgesteinen eingehender zu erörtern.

Schon W.NOLL (1933) war nach seinen Analysen der Auffassung,daß der Calcit nur geringe Mengen Sr isomorph einbauen könne.Als Größenordnung dafür wertete er vor allem einen isländischen Doppelspat mit einem SrO-Gehalt von 0,001 %,sowie einen Calcit aus Cumberland aus einer Paragenese mit Sr-reichen Witherit mit weniger als 0,03 % SrO (entsprechend 0,025 % Sr).Für die gemessenen höheren Sr-Gehalte von Kalkgesteinen,die sich nur auf den Karbonatanteil beziehen sollten,vermutete er eine eventuelle Miterfassung von Coelestin.

W.NOLL (1933) verwies darauf,daß der Calcit das Endglied der Kalkspatreihe darstellt und bei größeren Ionendurchmessern,beginnend mit dem Ca^{++},nur das Aragonitgitter bekannt ist,woraus geschlossen werden dürfte,daß gerade im Calcit-Gitter für den Einbau der größeren Sr^{++} Ionen nur eine sehr geringe Toleranz gegeben ist.

Von H.GUNDLACH (zitiert bei GERMAN MÜLLER 1962) liegen inzwischen eine größere Anzahl von Sr-Daten hydrothermaler Calcite und Dolomite vor.Für Calcit ergibt das Mittel aus 116 Proben einen Durchschnitt von 0,015 % Sr. Das Mittel aus 10 Dolomit-Proben liegt bei 0,0055 % Sr.

Für salinare Karbonatgesteine liegen die niedrigsten gemessenen Werte im gleichen Rahmen.So ergibt der Durchschnitt von 121 Proben des Plattendolomits (Zechstein 3) nach P.KRÜGER (zitiert bei GERMAN MÜLLER 1962) 0,0007 % Sr.Dieser Wert liegt nun außerordentlich niedrig,sodaß GERMAN MÜLLER (1962) Zweifel an seiner Richtigkeit äußert. Der Verfasser hält solche Werte für möglich.Von den Analysen des Verfassers ergeben die Nr. 95 / 112 / 128 / 160 / 162 nach Abrechnung der Tonkomponente etwa 0,008 % Sr,wobei ein geringer Ca-Sulfatanteil nicht berücksichtigt ist.Auch von den Proben A.G.HERRMANNS (1961) liegen zwei Werte in diesem Bereich (0,008 bzw.0,010 %Sr).

Demgegenüber liegt der Durchschnitt von 18 Proben aus dem Obermalm-Salinar Niedersachsens (GERMAN MÜLLER 1962) bei 0,034 % Sr.GERMAN MÜLLER (1962) führt hierzu selbst an,daß diese Werte durch einen geringen organogenen An-

teil noch höher liegen,als bei rein salinaren Karbonaten zu erwarten wäre.

Selbst im Vergleich zu den letztgenannten Proben liegt der in organogenen Kalken mögliche Sr-Gehalt wesentlich höher.H.HARDER (1964) gibt für Kreidekalke Westfalens aus einer Bank eine ganze Reihe von Werten zwischen 0,39 und 0,41 % $SrCO_3$ an.Der letztere Wert entspricht 0,243 % Sr!

Dieser allgemein anerkannte Unterschied zwischen organogenen und salinaren Karbonatsedimenten wird meist (z. B. bei W.NOLL 1933 und GERMAN MÜLLER 1962) darauf zurückgeführt,daß in den teilweise aus Aragonit bestehenden Schalen von Meeresbewohnern höhere Sr-Mengen primär abgelagert werden.Nachdem nun K.K.TUREKIAN und L.ARMSTRONG (zitiert bei H.HARDER 1964) festgestellt haben,daß der Sr-Gehalt von Kalkschalern von der Art und nicht von physikalischen Faktoren (Calcit-Aragonit-Verhältnis,Wassertemperatur) abhängig ist,und H.HARDER (1964) an Kreidefossilien nachgewiesen hat,daß diese keinen höheren,sondern gleichen oder kleineren Sr-Gehalt als die Gesteinsgrundmasse aufweisen,erscheint diese Deutung fraglich.

Die Deutung dieser hohen Sr-Gehalte durch einen isomorphen Einbau von Sr in Calcit erscheint dem Verfasser nach den bisherigen Darlegungen nicht möglich.Käme dem Calcit (und auch dem Dolomit) eine solch große isomorphe Ersetzbarkeit des Ca^{++} durch Sr^{++} zu,so müßte sich bei der hohen Sr-Konzentration in der Ca-Sulfat-Abscheidungsperiode gegenüber dem normalen Meerwasser der Karbonatanteil des Gesteins quantitativ am gesamten Sr-Gehalt beteiligen.Wie schon erwähnt,besteht zwar in bestimmten Zonen ein qualitativer Zusammenhang,der jedoch nicht an die Karbonate direkt,sondern teilweise eher an die Nachbarschaft der Karbonate geknüpft ist.Für die Gesamtheit der untersuchten Proben lässt sich jedoch ein strenger Zusammenhang zwischen Karbonatführung und Sr-Gehalt sicher verneinen.

Der Verfasser glaubt daher als ziemlich sicher annehmen

zu dürfen,daß Calcit und Dolomit isomorph nur Beträge von etwa 0,015 bzw. 0,008 % Sr aufnehmen können.Für die Festlegung dieser Grenzen besteht kein Beweis,es sollen damit nur Anhaltswerte gegeben werden.

Es bleibt jedoch weiter die Frage offen,woran letztlich die höheren Sr-Gehalte in den organogenen Kalken gebunden sind,was wichtig ist,da ja keine sichere Grenze zwischen organogenen und salinaren Karbonatgesteinen zu ziehen ist.

Die erste Möglichkeit,die schon von W.NOLL (1933) erwähnt wurde,besteht in einem Coelestingehalt.Obwohl dies gut zu der Annahme von GERMAN MÜLLER (1962) passen würde,daß die erste Coelestinausscheidung schon vor der ersten Ca-Sulfatausscheidung erfolgt,stört daran,daß dann in jedem Falle gerade die salinaren Karbonatgesteine höhere Coelestingehalte aufweisen müßten,da bei ihnen mit höheren Gesamtkonzentrationen und damit sowohl höheren Sr^{++} als auch SO_4^{--}-Konzentrationen zu rechnen ist.

Die zweite Möglichkeit besteht in einer Strontianitbildung.Für sie spricht das sehr niedrige Löslichkeitsprodukt von $10^{-9,16}$ (nach H.HARDER 1964),doch steht dem gegenüber,daß in NaCl-haltigen Lösungen die Löslichkeit sehr stark erhöht wird (nach H.WATTENBERG und E.TIMMERMANN,zitiert bei H.HARDER 1964 ,bei Seewasser "eine Steigerung über das Tausendfache"). Wenn demnach eine primäre Strontianitbildung erreicht werden soll,so kann dies nur über eine Erhöhung der Karbonatkonzentration erfolgen. Für eine nennenswerte Erhöhung des Karbonatgehaltes kommt praktisch nur der Stoffwechsel der Meeresbewohner in Frage.Dies steht aber dann in bestem Einklang mit dem Befund,daß in organogenen Kalken wesentlich höhere Sr-Gehalte vorliegen als in salinaren.Bei den letzteren kommt hinzu,daß durch die Erhöhung der Ca^{++}-Konzentration im ersten Eindunstungsstadium die Karbonatkonzentration durch das Löslichkeitsprodukt des Calcits kleinere Werte aufweist.

Der Verfasser ist daher der Ansicht,daß die über den

isomorphen Einbau hinausgehenden Sr-Gehalte der organogenen Kalke als Strontianit vorliegen und quantitativ eine Funktion der Karbonatkonzentration und letztlich des organischen Stoffwechsels darstellen.

Der Annahme des Verfassers steht die Angabe von H.HARDER (1964) entgegen,daß in den untersuchten Proben bei Röntgenfeinstrukturuntersuchungen keine Reflexe von Aragonit oder Strontianit zu finden waren.Das Hauptgewicht dieser Aussage dürfte dabei wohl auf dem Fehlen des Aragonits liegen.Für einen $SrCO_3$-Gehalt von 0,41 % ist es zumindest unwahrscheinlich,daß noch einwandfreie Reflexe zu erhalten sind,wenn allgemein Gehalte von etwa 3-5 % für eine Identifizierung erforderlich sind.Für die Abwesenheit von Strontianit müßte daher zuerst der Beweis vorliegen,daß ein solch geringer Gehalt noch röntgenographisch nachweisbar ist.

Für den salinaren Bereich kommt eine Strontianitbildung in zwei Fällen in Betracht.Eine Möglichkeit besteht in der Grenzzone des Salinarraums gegen zufließende Festlandswässer entweder durch eine direkte starke Zufuhr von Karbonationen oder wahrscheinlicher noch,wenn eine Verzahnung mit geringer konzentrierten Bereichen vorliegt,in denen organisches Leben möglich ist.Selbst wenn in einem solchen Raum und vor allem im direkten Grenzbereich die Karbonatgehalte nicht so hoch sind wie in normalen marinen Bereichen,liegt doch andererseits bei zunehmender Gesamtkonzentration die Sr-Konzentration wesentlich höher.

Der zweite Fall der Strontianitbildung im Salinarbereich ist in tiefen Beckenteilen gegeben,wo durch die Tätigkeit desulfurierender Bakterien einerseits die Sulfatkonzentration verringert wird und damit die Möglichkeit zu höheren Sr-Konzentrationen vorliegt,andererseits durch diese Bakterien über die Oxydation organischer Substanz CO_2 gebildet wird.In diesem Falle kommt noch hinzu,daß durch das alkalische Medium das Gleichgewicht $CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{--}$ stark nach rechts verschoben wird.

b. Sr in Sulfaten

Die wichtigsten Träger des Sr während der salinaren Sedimentation sind die Sulfate Gips, Anhydrit, Polyhalit sowie der Coelestin als eigenes Sr-Mineral.

1. Gips

aa. Die Frage der Primärausscheidung

Nach der grundlegenden Arbeit von H. BORCHERT und E. BAIER (1953) hat sich in Verbindung mit der vielfachen Kenntnis metastabiler Gipsausscheidungen im Existenzfeld des Anhydrits verbreitet die Meinung durchgesetzt, daß als Primärausscheidung während der salinaren Sedimentation, auch noch in der Steinsalzregion, wahrscheinlich nur Gips anzusehen ist.

Der Verfasser möchte daher die bekannten Argumente nicht wiederholen, sondern nur einige zusätzliche Beobachtungen aus seinen Arbeitsgebieten darlegen, die sich auf die von J. D'ANS und R. KÜHN (1960) gemachten Gegenargumente zu der Arbeit von H. BORCHERT und E. BAIER beziehen.

Das wichtigste Argument für die Primärausscheidung von Gips bilden die Pseudomorphosen von Anhydrit nach Gips. Diese Pseudomorphosen sind jedoch auf bestimmte Gebiete und Horizonte beschränkt, sodaß ihre Beweiskraft aus diesem Grunde nicht für die gesamten Anhydrite gelten kann. Der Verfasser möchte dazu bemerken, daß solche Pseudomorphosen nach Gips nur dort erwartet werden können, wo primär größere Gipskristalle (im Folgenden wird -kristalle durch das Zeichen xx ersetzt) vorlagen. Die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung ist jedoch bei der Sedimentation recht klein. In der "haute masse" des Pariser Gipses, der bei seiner Mächtigkeit zwischen 15 und 20 m ohne jegliche Zwischenschaltung durchaus mit den Anhydritwällen des Zechsteins verglichen werden darf, liegt das Maximum der linsenförmigen Gips-xx bei etwa 2-3 mm. Kristalle in dieser Größe können aber bei der Umwandlung von Gips in Anhydrit keine Pseudomorphosen ergeben. Die Bedingungen zur Bildung größerer Gips-xx sind

im primären Sediment nur bei geringen Lösungstiefen gegeben,wo die übersättigten,an der Oberfläche eingedunsteten Lösungen die Möglichkeit haben,mit dem Boden in Berührung zu kommen und dort große Kristalle wachsen zu lassen.Zumindest in den beiden ersten Zechsteinabfolgen ist dies nicht der Fall.

Die Beobachtung von Pseudomorphosen scheint jedoch dort relativ häufig,wo die Bildungsmöglichkeit für größere Gips-xx vorlag.Es trifft dies für den Pegmatitanhydrit zu.Strukturen,wie sie in der Abb.3 der Arbeit von H.BORCHERT und E.BAIER (1953) gezeichnet sind, stellen die Regel der "pied-d'alouette"-Bänke in der zweiten und dritten Masse (stratigraphisch unterhalb der "haute masse") des Pariser Gipses dar.Diese Bänke sind in den beiden Massen in reicher Anzahl verbreitet und lassen sich über weite Strecken verfolgen.Ihre primäre Bildung ist durch Erosionserscheinungen der Kristallspitzen bewiesen.Diese beiden unteren Massen des Pariser Gipses haben großenteils einen anderen Charakter als der ausgesprochene Sulfatwall der "haute masse".

Offenbar stellt der primär aus der Lösung auskristallisierte Gips die energetisch günstigste Form dar und weist daher keine Tendenz zur Sammelkristallisation auf,im Gegensatz zu dem aus der Umwandlung von Anhydrit hervorgegangenen Gips,der bei der Druckbeanspruchung durch die Volumenvermehrung in den einzelnen Kristalliten energetisch instabiler ist als der frei aus der Lösung gewachsene Gips-x.So kennt der Verfasser in den von ihm besuchten Aufschlüssen des Pariser Gipses keinen einzigen Porphyroblasten,auch nicht aus der Literatur. Es muß daher auch angenommen werden,daß in den aus den erwähnten Gründen von größeren Gips-xx freien Sedimenten Porphyroblasten ebenfalls nicht zu erwarten sind und daher in diesen Sedimenten jede Möglichkeit einer Pseudomorphosenbildung fehlt.Wegen des Fehlens von Kristallflächen könnten solche Pseudomorphosen auch nicht eindeutig als Gipsporphyroblasten erkannt werden. Das Fehlen von Pseudomorphosen nach Gips kann daher in

Anhydritgesteinen keinen Anlaß zur Annahme einer sicheren primären Anhydritausscheidung bilden.

Der Verfasser möchte besonders darauf hinweisen,daß die erwähnte "haute masse" des Pariser Beckens als Gips abgelagert wurde und heute noch als Gips vorliegt. Zu verdanken ist dies der Tatsache,daß die Überdeckung nur gering war.Folgt man den Argumenten von J.D'ANS und R.KÜHN (1960),so wäre aber mit Sicherheit zu erwarten, daß diese Gipsablagerungen schon frühdiagenetisch entwässert worden sein müßten.Bei dem nachgewiesenen flachen Lösungsstand (Rippelmarken) und der relativ großen Mächtigkeit und Verbreitung waren die von den beiden Verfassern für die Bildung von Anhydritkeimen angesetzten Bedingungen sicherlich gegeben.Ebenso gewiß ist auch die Anwesenheit von Steinsalz anzunehmen,da aus dem Gips einmal Steinsalzpseudomorphosen bekannt sind und zum anderen der Verfasser Proben sammeln konnte, die Auslösungserscheinungen aufweisen,die denen ähnlich sind,die der Verfasser aus dem mittleren Muschelkalk in Gips-Salzgesteinen kennt.Trotzdem lässt sich jedoch im gesamten Pariser Becken nach Wissen des Verfassers kein Anhydrit nachweisen.

Das Beispiel des Pariser Beckens steht im Gegensatz zu der Aussage von J.D'ANS und R.KÜHN (1960) :"Auf Grund der Erfahrungen bei der Bestimmung der Lösungsgleichgewichte erscheint es ausgeschlossen,daß die primäre Anhydritbildung und damit der bereits früh-diagenetische Übergang von Gips in Anhydrit ganz ausblieb."

bb. Der Verteilungsfaktor

Für den Einbau des Sr in das Gipsgitter ist der Verteilungsfaktor zu berücksichtigen,der das Verhältnis zwischen dem Sr-Gehalt in den ausgeschiedenen Gips-xx und dem Sr-Gehalt in der Lösung angibt.Wird prozentual mehr Sr in das Gitter eingebaut als in der Lösung vorhanden ist,so ist der Verteilungsfaktor größer 1,im umgekehrten Falle ist er kleiner 1.

Es ist sicher,daß der durch den isomorphen Einbau be-

dingte q-Wert eine Funktion der Sr-Konzentration in der Lösung darstellt. Der Verlauf dieser Funktion braucht jedoch nicht gerade zu sein, sondern wird durch den Verteilungsfaktor mitbestimmt.

Eine experimentelle Kenntnis des Verteilungsfaktors liegt noch nicht vor. Aus den bisher bekannten q-Werten lässt sich kein Schluß auf die Höhe des Verteilungsfaktors ziehen, da diese durch mehrere variable Bedingungen bestimmt werden, die noch nicht quantitativ zu erfassen sind. Der Verfasser kann lediglich die Veränderung des Verteilungsfaktors mit der Sr-Konzentration diskutieren.

Aus der Bestimmung der q-Werte von Gipsproben, bei denen eine Entstehung aus Sr-armen Lösungen nicht in allen Fällen, sicher aber bei einigen Proben, anzunehmen ist, lässt sich ersehen, daß bei niedrigen Sr-Konzentrationen der Verteilungsfaktor sehr groß sein muß, da die niedrigsten ermittelten q-Werte nur wenig unter den niedrigsten q-Werten für normale salinare Gipsproben liegen. Die zu diesem Vergleich benutzbaren nicht normal marinen Gipsproben sind in einem späteren Kapitel zusammengefasst. Ihre minimalen q-Werte liegen bei 0,3, während die kleinsten q-Werte der sicher marinen Gipse bei 1,0 liegen.

Bei den hohen Sr-Gehalten ist für den Gips mit Sicherheit eine Obergrenze des isomorphen Einbaus anzunehmen. Das bedeutet, daß mit höheren Sr-Konzentrationen der Verteilungsfaktor immer kleiner werden muß.

Es lässt sich also mit einiger Berechtigung sagen, daß der Verteilungsfaktor mit der Zunahme der Sr-Konzentration in der Lösung laufend abnimmt. In einem betrachteten kleinen Kurvenausschnitt wird er maximal gleichbleiben können, sicherlich aber keineswegs ansteigen.

Soweit der q-Wert auf dem isomorphen Sr-Einbau in das Gipsgitter beruht, kann er bei steigender Sr-Konzentration maximal um den gleichen Faktor steigen wie die Konzentration. Es ist jedoch wahrscheinlicher, daß die Zunahme des q-Wertes einen kleineren Faktor aufweist als

die Zunahme der Konzentration.

Es ist möglich,daß der Verteilungsfaktor auch durch Lösungsgenossen beeinflußt werden kann.Betrachtungen über den Verteilungsfaktor können daher nur von einer Serie auf eine andere übertragen werden,wenn die ursprünglichen Lösungen miteinander vergleichbar sind.

cc. Die Höhe des isomorphen Einbaues von Sr in Gips

Über Sr-Gehalte in recenten Gipsausscheidungen liegen folgende Analysen vor:

1. Gips aus den Salzgärten von Trapani/Sizilien (C.W. CORRENS,zitiert bei O.BRAITSCH 1962,S.159)
   0,28 % Sr q = 12
2. Gips-xx,Salinen auf der Insel Sal/Kapverdische Inseln (C.W.CORRENS,zitiert bei GERMAN MÜLLER 1962)
   0,225 % Sr q = 9,7
   0,375 % Sr q = 16
3. 3 Gipsproben,auf oder mit Steinsalz verwachsen, aus dem Indersee (A.G.HERRMANN 1961,S.162)
   I 0,18 % Sr q = 11,4
   II 0,24 % Sr q = 10,4
   III 0,30 % Sr q = 13,0
4. Gips xx aus den Salzgärten von Hyères/Provence, Nr.748 0,178 % Sr q = 7,8
5. Gips,experimentelle Eindampfung von Meerwasser auf 1/4 bzw. 1/5 (GERMAN MÜLLER 1962)
   0,22 % Sr q = 9,4
   0,26 % Sr q = 11,2

Die q-Werte von 1 , 2 und 5 wurden vom Verfasser nach der theoretischen Zusammensetzung errechnet.

Die Variationsbreite der Werte reicht von q = 7,8 - 16. Damit liegen diese Werte bedeutend höher als es dem Durchschnitt der vom Verfasser bearbeiteten Proben entspricht.Ein direkter Vergleich mit Proben aus normalen ozeanen Gipsablagerungen (bzw. jetzt vorliegenden Anhydriten) ist aus folgenden Gründen nach Meinung des Verfassers kaum statthaft:

1. Die Ausscheidung von Gips-xx findet nur dann statt, wenn die Lösungstiefe so gering ist, daß die übersättigte oberste Lösungsschicht mit dem Boden in Berührung kommen kann und dort ein Kristallwachstum stattfindet. Dies ist nur ausnahmsweise in sehr flachen Beckenteilen gegeben, wie in den "pied-d'alouette"-Zinken im Ludien des Pariser Beckens, die auch vergleichbare q-Werte aufweisen. Wenn auch in den Gipsen des Pariser Beckens eine Bildung von xx fast ausnahmslos die Regel ist, so erreichen diese doch nur maximal 2-3 mm Größe. Diese xx sind homogen und entsprechen einem bestimmten Konzentrationsstand der Lösung. Die in den Salzgärten ausgeschiedenen Gips-xx besitzen Anwachszonen und stellen eine Summierung einer oder mehrerer fortschreitender Konzentrationsreihen dar, während eine Sedimentschicht nur einer bestimmten Konzentrationsphase entspricht. In den größeren Gips-xx können auch eigene Sr-Mineralien eingeschlossen sein.
2. In den Salzgärten werden die Meerwasserlösungen meist in verschiedenen Stadien konzentriert, worauf die Lösungen in ein anderes Becken geleitet werden. Es ist anzunehmen, daß die Proben aus stark konzentrierten Lösungen abgeschieden wurden. Für die Proben unter Nr. 3 ist dies sicher, da diese in Paragenese mit Steinsalz auftreten. Es ist daher ein direkter Vergleich nur mit solchen Proben möglich, bei denen eine Abscheidung bei höheren Konzentrationen sichergestellt ist, wie bei den Anhydriteinlagerungen in Steinsalz.
3. In den Salzgärten ist bei der Gipsausscheidung mit Übersättigungen zu rechnen. Bei Ausscheidungsbeginn kann daher die Sr-Konzentration wesentlich höher liegen als es bei normaler Ausscheidung der Fall ist. Ein Beispiel für diese Übersättigung wird bei der Berechnung der Gipsausscheidung zitiert. Beim Ausscheiden aus der übersättigten Lösung kann ein Mitreißen von Sr aus der Lösung erfolgen, das bei langsamer Kristallisation nicht zu erwarten ist.

4. Die Temperaturen in den Salzgärten liegen infolge der geringen Wassertiefe wesentlich höher als es bei größeren und tieferen Becken anzunehmen ist. Dadurch kann ein größerer Sr-Einbau möglich erscheinen.
5. Bei den Proben aus dem Indersee dürften die Lösungen kaum normalem Meerwasser entsprechen.

Unabhängig von den gemachten Einschränkungen haben diese Proben jedoch den Wert, mit Sicherheit zu zeigen, daß primäre Gipsgesteine gleiche Sr-Gehalte aufweisen können wie die meist vorliegenden Anhydritgesteine, sodaß von dieser Seite her nichts gegen eine primäre Ausscheidung des Ca-Sulfats als Gips eingewendet werden kann.

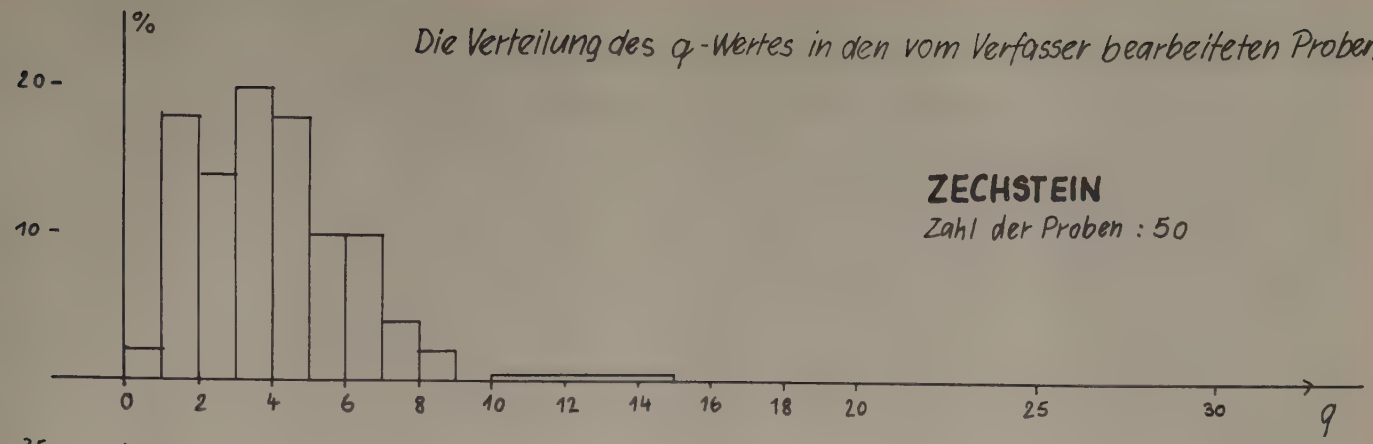
Bei den oben angeführten Sr-Werten steht nach Wissen des Verfassers noch der sichere Nachweis aus, daß die Sr-Gehalte isomorph im Gipsgitter eingebaut sind. Als Beweis dafür kann nur die Feststellung selbst dienen, wie hoch der Einbau von Sr ins Gitter ist (entsprechend der beim Anhydrit durch die Vermessung von Linienverschiebungen von A.G.HERRMANN 1961 festgestellten Einbauraten). Die negative Aussage, daß eigene Sr-Mineralien nicht zu finden sind, ist erst dann stichhaltig, wenn bewiesen ist, daß diese in den kleinen Mengen, die in Frage kommen, sicher nachzuweisen sind. Es ist dabei zu beachten, daß die eventuell vorhandenen Kristallite weitaus kleiner sein können als in den vorwiegend untersuchten Zechsteinablagerungen, wo mehrfache Möglichkeiten zu einer Sammelkristallisation bestanden.

Ein sicherer Beweis für den isomorphen Einbau von Sr in das Gipsgitter, vor allem hinsichtlich der Höhe, steht noch aus, doch lässt sich aus den vom Verfasser bearbeiteten Werten zusammen mit der von A.G.HERRMANN an Anhydriten nachgewiesenen Einbaugrenze eine gewisse Wahrscheinlichkeit über die Höhe des Einbaus herleiten.

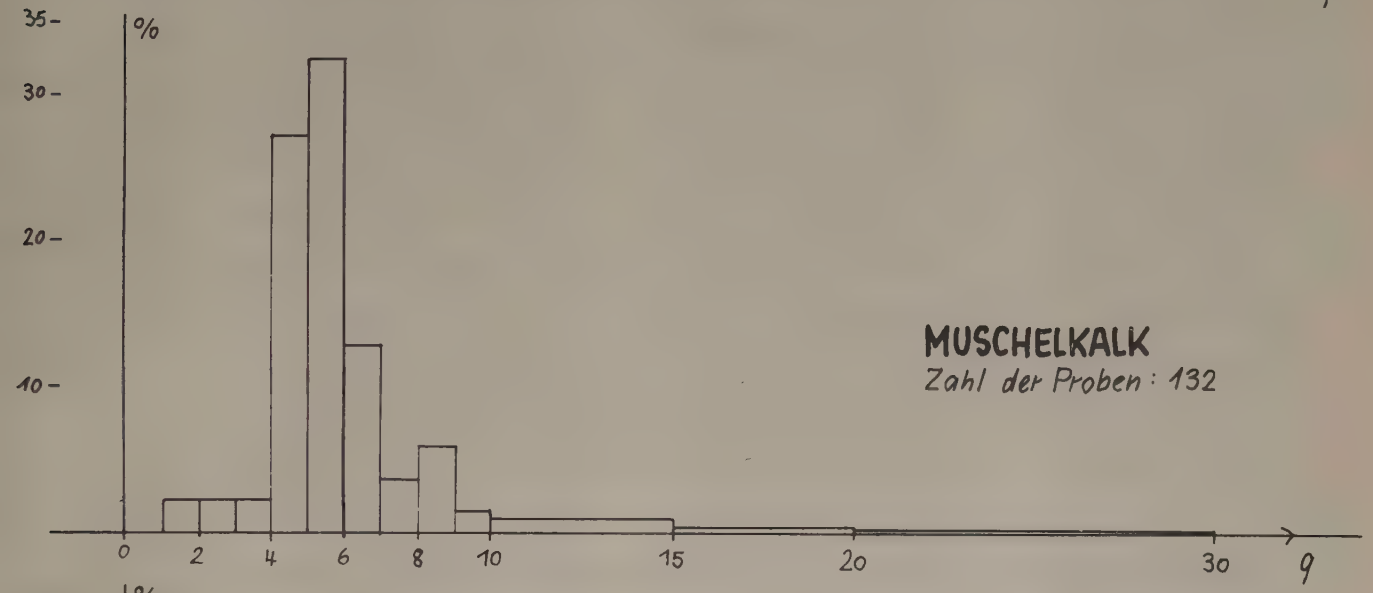
Betrachtet man die Verteilungskurve (Abb.1) der Gipsproben aus dem Tertiär, die sämtlich primär als Gips vorliegen, in Abhängigkeit vom q-Wert, so ergibt sich eine

ABB. 1

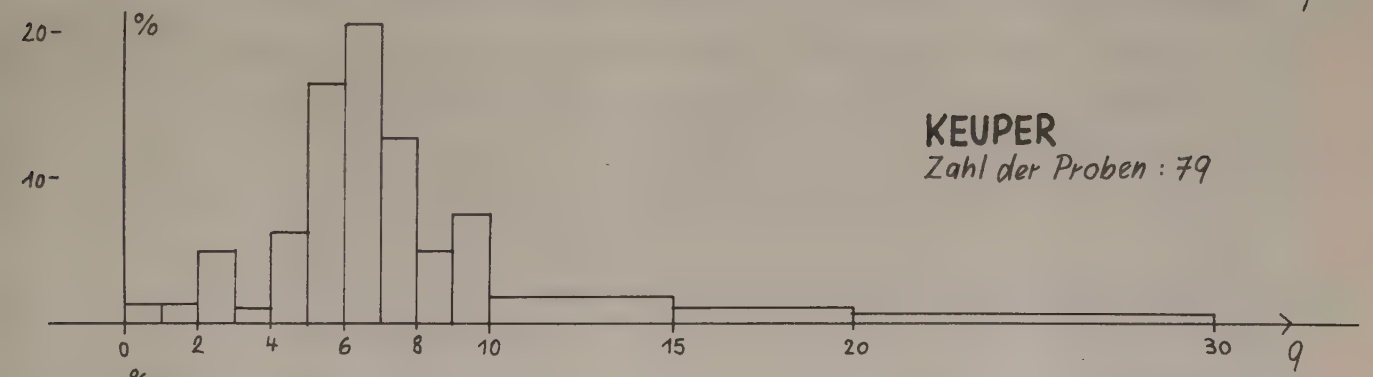
Die Verteilung des q-Wertes in den vom Verfasser bearbeiteten Proben



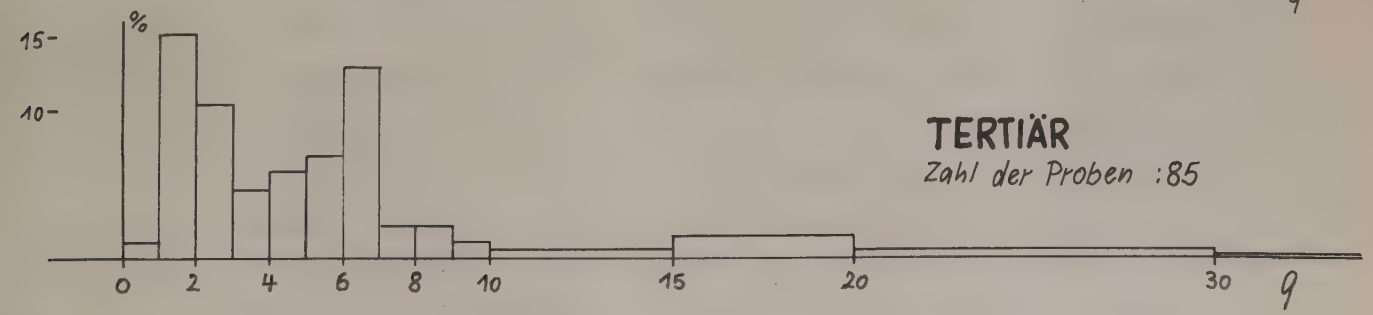
ZECHSTEIN
Zahl der Proben : 50



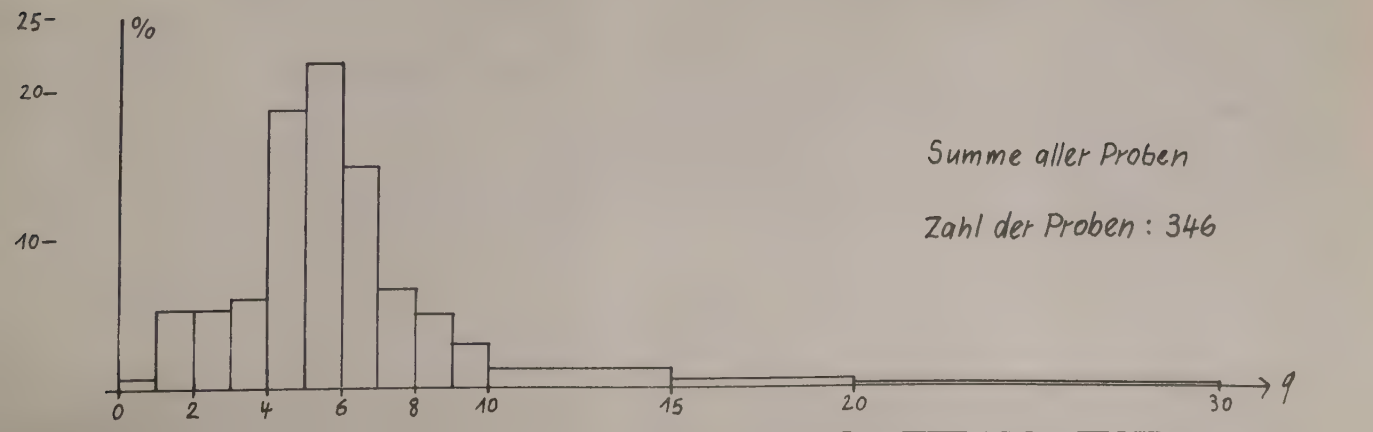
MUSCHELKALK
Zahl der Proben : 132



KEUPER
Zahl der Proben : 79



TERTIÄR
Zahl der Proben : 85



Summe aller Proben

Zahl der Proben : 346

deutliche Häufigkeitsgrenze bei einem q-Wert von 7. Während bei kleineren Werten zwei ausgesprochene Maxima vorliegen, ist die Verteilung der Proben mit einem q-Wert größer als 7 mehr zufällig. Da der Kurve immerhin 65 Analysen zugrunde liegen, kann der Verfasser diese Grenze nicht als zufällig ansehen.

Eine gleiche Grenze findet sich auch bei den älteren Proben. Aus den Untersuchungen A.E.[illegible] (1961) über den isomorphen Einbau von Sr in Anhydriten geht hervor, daß in den von ihm untersuchten Proben als Maximalwert für den Sr-Einbau ein q-Wert von 7 anzusehen ist. Diese Proben sind aber ursprünglich wahrscheinlich auch als Gips abgelagert worden. Es liegt daher der Schluß nahe, die Grenze von q = 7 als die Obergrenze des isomorphen Einbaus von Sr in das Gipsgitter anzusehen. Die darüber hinausgehenden Sr-Mengen müßten als Coelestin oder Strontianit vorliegen, die poikilitisch im Gips-x eingebaut sein könnten.

Unter dieser Voraussetzung ist es wahrscheinlich, daß bei der Umwandlung von Gips in Anhydrit nur das Sr in das Anhydritgitter aufgenommen wird (soweit die nötige Toleranz dazu vorliegt), das schon im Gipsgitter isomorph eingebaut war. Es ist nicht anzunehmen, daß die Coelestin- oder Strontianitkristallite in Lösung gehen und damit die Sr-Aufnahme ins Anhydritgitter beeinflußen können, da wahrscheinlich die Umlagerung in sehr kleinem Bereich und nicht in einer das ganze Gestein umfassenden Lösung erfolgt. Der Verfasser möchte lediglich erwarten, daß der Coelestin oder Strontianit bei der Gips-Anhydritumwandlung von den wachsenden Anhydritkristallen an den Kristallrändern zusammengeschoben wird und dort vielleicht die Möglichkeit zur Ausbildung größerer xx unter Aufzehrung der kleinsten Kristallite findet.

Nach Meinung des Verfassers ist es möglich, daß der optische Nachweis von Coelestin in primär vorliegenden Gipsen erst bei höheren q-Werten sicher möglich ist als bei Anhydritgesteinen bzw. Salzgesteinen, in denen O.

BRAITSCH (1960) ab q = 15 Cölestin immer sicher erkennen konnte. Für die von O.BRAITSCH (1962) untersuchten Proben trifft die oben angeführte Möglichkeit einer Konzentrationsabhängigkeit des Coelestins wohl zu.

Die bisherige Darstellung läßt die Annahme wahrscheinlich sein, daß der q-Wert von 7 die Grenze des isomorphen Einbaues von Sr an Stelle von Ca darstellen kann und daß dieses isomorph eingebaute Sr unverändert in das Anhydritgitter übernommen wird, wodurch sich dieser q-Wert von 7 auch wieder in den Anhydritgesteinen als Obergrenze des isomorphen Ca-Ersatzes findet.

Es gibt allerdings Hinweise, die zu einer anderen Deutung führen könnten. Bei der Betrachtung der "haute masse" des Pariser Beckens zeigt sich, daß eine geologische Realität nur die q-Werte von 1-3 und q-Werte von etwa 15 und größer besitzen, während die geringe Zahl der mittleren Werte als zufällige Mittelwertbildungen aufzufassen sind. Auch bei der Untersuchung von Kern und Randzone zweier Anhydritkonkretionen durch A.G. HERRMANN (in W.JUNG 1958a), die noch eingehend besprochen werden wird, zeigt sich, daß ein isomorpher Einbau nur bis zu einem q-Wert von 3-4 anzunehmen ist und die weiteren Sr-Mengen als eigene Sr-Mineralien vorliegen müssen.

Wenn man diese beiden sicheren Fälle verallgemeinert, so würde die Obergrenze des isomorphen Einbaus in das Gipsgitter nicht bei q = 7 sondern bei q = 3 liegen. Alle höher liegenden q-Werte sind dann durch die Beimischung von selbständigen Sr-Mineralien zu erklären. Es ist jedoch keineswegs anzunehmen, daß wie im genannten Falle der "haute masse" die mittleren q-Werte keine geologische Realität besitzen und lediglich als Mittelwertbildungen zwischen niedrigen und hohen q-Werten anzusehen sind. In vielen Fällen trifft dies zweifellos zu, in den meisten Fällen wird es sich aber um ein mehr oder weniger gesetzmäßiges gleichzeitiges Auftreten von isomorphem Ersatz und der Ausscheidung von kleinen Mengen

eigener Sr-Minerali en handeln.Beweis dafür ist zum Beispiel das sehr ausgeprägte Maximum im mittleren Muschelkalk bei den q-Werten von 4-7,die kaum durch eine nur zufällige Mittelwertbildung zwischen kleinen und großen q-Werten deutbar sind.

Da die geologischen Daten nur Hinweise geben können,ist eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten damit nicht zu treffen.Trotzdem lässt sich mit einiger Sicherheit aussagen,daß die q-Werte unter 3 nur durch den isomorphen Sr-Einbau im Gipsgitter bewirkt werden,während die q-Werte über 7 neben dem isomorphen Einbau Gehalte an selbständigen Sr-Mineralien aufweisen.

2. Anhydrit

Von Anhydrit sind bisher sichere Erstausscheidungen nicht bearbeitet worden.Eventuell können die in den K- und Mg-Salzlagern auftretenden Anhydrite als primär gedeutet werden.

Für die mit Wahrscheinlichkeit aus der Umwandlung von Gips hervorgegangenen Anhydrite ist die Größe des isomorphen Sr-Einbaues bekannt.Nach den Untersuchungen von A.G.HERRMANN (1961) liegt die Grenze des isomorphen Einbaus bei Proben aus dem Staßfurt-Steinsalz,die schon Coelestin mit aufweisen bei 6,5 (entnommen aus Abb.3 bei A.G.HERRMANN 1961).Allerdings erscheint der mögliche Fehler bei diesen Messungen sehr groß.Zum Beispiel weist die Probe Nr.57 bei 0,16 % Gesamt-Sr-Gehalt nur einen isomorph eingebauten Sr-Anteil von weniger als 0,03 % auf,obwohl die ganze Menge isomorph eingebaut sein könnte.Daß es sich dabei nicht nur um eine Besonderheit der Probe,sondern wahrscheinlich um einen methodischen Fehler handelt,zeigt die Probe Nr.61 (und weitere),wo von 0,19 % Gesamt-Sr-Gehalt 0,28 % Sr isomorph im Anhydrit eingebaut sind,also der isomorphe Einbau größer erscheint als die tatsächlich vorliegenden Sr-Menge.Trotzdem kann an der prinzipiellen Richtigkeit der Messungen kein Zweifel bestehen.Je höher die Gesamt-Sr-Gehalte liegen,desto mehr zeigt sich für den isomorph

eingenommen Sr-Gehalt ein konstanter Spielraum.

Wenn auch die absolute Größe des Sr-Einbaus in den Untersuchungen von A.G.HERRMANN (1961) wegen der großen Fehlermöglichkeiten fraglich erscheinen kann, so zeigen die Proben doch, daß tatsächlich eine Grenze für den isomorphen Einbau besteht. Da diese Anhydrite wahrscheinlich primär als Gips abgeschieden wurden, möchte der Verfasser diese Werte nicht als die tatsächliche Obergrenze des isomorphen Sr-Einbaues in das Anhydritgitter ansehen, sondern annehmen, daß diese Grenze durch den ursprünglichen isomorphen Ersatz im Gipsgitter bedingt sein dürfte.

Für die Proben aus dem Bereich des Staßfurt-Lagers, die A.G.HERRMANN (1961) untersuchte, liegen die durchschnittlichen q-Werte für den isomorphen Ersatz höher, etwa zwischen 7 und 10. Es besteht die Möglichkeit, daß es sich hierbei tatsächlich um primäre Anhydritbildung handelt und der isomorphe Ersatz im Anhydritgitter größer als im Gipsgitter sein kann.

Für die hier vorliegende Arbeit bleibt dieser Fall außer Betracht. Die meisten der untersuchten Folgen entsprechen in ihrem Konzentrationsmaximum nur einer Steinsalzausscheidung. Bis in diesen Bereich hinein besteht für den Verfasser an der primären Gipsausscheidung und damit einer isomorphen Einbaugrenze bei maximal q = 7 (oder eventuell bei q = 3-4) kein Zweifel.

3. Polyhalit

Die bisher untersuchten Polyhalite (W.NOLL 1933, A.G. HERRMANN 1961 und GERMAN MÜLLER 1962) zeigen alle merkliche Sr-Gehalte, die in der Größenordnung (bei Bezug des Sr-Gehaltes auf den $CaSO_4$-Anteil des Polyhalits) entsprechender Anhydritgesteine liegen.

W.NOLL (1933)	1 Probe von Staßfurt	0,10	% Sr
A.G.HERRMANN (1961)	2 Proben von Volkenroda	0,71	% Sr
		0,40	% Sr
	1 Probe v.Bartensleben	0,16	% Sr

GERMAN MÜLLER (1962)	Mittel aus 3 alpinen und 4 Zechsteinproben	0,10 % Sr (von 0,08- 0,13 % Sr)

Der Verfasser fand in zwei Proben Polyhalit-Anhydritgestein aus Hallstatt Werte von 0,29 und 0,10 % Sr.

Es ist wohl zweifelsfrei,daß bei den untersuchten Proben praktisch immer Polyhalitgesteine vorgelegen haben. Diese sind mit ziemlicher Sicherheit (näheres Einzelheiten bei O.ZEITSCH 1962,S.123/124) aus Salzgesteinen über Anhydritgesteine (eventuell auch direkt aus Anhydritgesteinen) entstanden.Der Sr-Gehalt des Polyhalitgesteins wird daher wesentlich durch den Gehalt des Ausgangsgesteins bestimmt.Soweit dieser als Coelestin vorlag,wird er unverändert übernommen.Für das isomorph eingebaute Sr bleibt bei entsprechender Toleranz des Polyhalitgitters die Möglichkeit der direkten Übernahme,es ist jedoch auch die Möglichkeit gegeben,daß bei größerer Toleranz noch zusätzliches Sr aus der Lösung mit eingebaut wird.

Daß im Polyhalit isomorph eingebautes Sr das Ca ersetzen wird,wird von allen Bearbeitern und auch vom Verfasser angenommen.Es ist jedoch nicht möglich,die gesamten Sr-Gehalte als isomorph eingebaut anzusehen.Es muß beachtet werden,daß es sich um Polyhalitgesteine handelt und Coelestin in den gleichen Mengen vorliegen wird,wie es in den Ausgangsgesteinen der Fall ist,für die ein Coelestingehalt bei den entsprechenden Konzentrationsbedingungen als sicher gelten kann.

4. Coelestin

Nach einer Berechnung von GERMAN MÜLLER (1962) verbleiben von den im Meerwasser vorhandenen Sr-Mengen rund 60 % in Lösung und können zur Ausscheidung von Coelestin führen,da die ausgeschiedenen Sedimente nur rund 40 % aufnehmen können (davon die Ca-Sulfatgesteine allein 35 %).Da die von GERMAN MÜLLER (1962) für den isomorphen Einbau in die Ca-Sulfate angesetzten Werte sicher zu hoch sind,wird der zur Bildung von Coelestin zur Verfügung stehende Anteil noch größer.

Für die Sr-Gehalte in den Gesteinen der salinaren Abfolge ist daher die Frage des Erstauftretens von Coelestin von großer Bedeutung, da auftretende Coelestinbeimengungen die Sr-Gehalte und auch die q-Werte in Ca-Sulfatgesteinen sehr stark beeinflussen können.

Die Meinungen über den Beginn der Coelestinausscheidung differieren um fast die ganze Skala der salinaren Ausscheidungen vom Ende der Karbonatausscheidung (GERMAN MÜLLER 1962) bis zur Ausscheidung von Carnallit (A.G.HERRMANN 1961). Die Ursache dafür liegt in den sehr unterschiedlichen Ergebnissen von Löslichkeitsbestimmungen von $SrSO_4$ in Lösungen verschiedener Chloride und in Meerwasser.

Die Erstausscheidung des Coelestins wird durch das Löslichkeitsprodukt (Ionenprodukt) bestimmt. In dieses gehen direkt die Konzentrationen an Sr^{++} und SO_4^{--} ein, die aus der Ausgangslösung (Meerwasser) bekannt sind. Nicht bekannt ist dagegen die Größe des Ionenprodukts, da dieses infolge der Änderung der Aktivitäten durch die Lösungsgenossen veränderlich ist. Diese Größe muß daher aus entsprechenden Löslichkeitsbestimmungen entnommen werden.

Nachdem ältere Werte von A.VIRCK (referiert bei A.G. HERRMANN 1961) allgemein als zu hoch angesehen werden, verbleiben zur Diskussion die Untersuchungen von GERMAN MÜLLER (1962) und H.BUDZINSKI (in O.BRAITSCH 1962).

Von beiden wurde die Löslichkeit von $SrSO_4$ in NaCl- und KCl-Lösungen untersucht. Bei kleineren Konzentrationen stimmen beide annähernd überein und zeigen eine starke Erhöhung der Löslichkeit. Bei höheren Konzentrationen ergibt sich bei H.BUDZINSKI bei gleicher Wirksamkeit von KCl wie NaCl eine langsame Verringerung der gelösten $SrSO_4$-Menge. Nach GERMAN MÜLLER (1962) zeigen NaCl und KCl verschiedene Wirkungen, wobei mit steigender Konzentration ein noch steilerer Anstieg der Kurve des gelösten $SrSO_4$ erfolgt.

In Analogie zum Löslichkeitsverhalten des $CaSO_4$ gibt O.BRAITSCH (1962) den Werten von H.BUDZINSKI den Vorzug.

Der Verfasser hat aus den Werten von H.BUDZINSKI und GERMAN MÜLLER (1962) die jeweiligen Ionenprodukte des $SrSO_4$ errechnet. Durch Einsetzen der bei den betreffenden Konzentrationsstadien des Meerwassers vorliegenden Sulfatkonzentrationen wurden die Sr-Konzentrationen berechnet. Diese wurden in Vergleich gesetzt zu Sr-Konzentrationen, die GERMAN MÜLLER (1962) in Meerwasserlösungen bestimmt hat (Abb.2).

Da für den Beginn der Gipsausscheidung keine einheitliche Meinung herrscht, differieren auch die eingesetzten Sulfatkonzentrationen, da diese von der Gipsausscheidung abhängen. Die Kurven wurden daher für den Beginn der Gipsausscheidung bei einem Konzentrationsfaktor von n = 1,6 und n = 3,35 berechnet. (Der Konzentrationsfaktor gibt die Erhöhung der Konzentrationen der gelösten Stoffe im Bezug auf die Ausgangslösung an. Der Faktor 1/n ergibt den Wassergehalt der eingedunsteten Lösung durch den Bezug auf den ursprünglichen Wassergehalt).

In der Abb.2 unterscheiden sich die Kurven nach den Werten von H.BUDZINSKI in der absoluten Höhe von denen nach GERMAN MÜLLER (1962), da der Verfasser bei den Werten von H.BUDZINSKI nicht die NaCl-Konzentration sondern die Gesamt-Chlorid-Konzentration des Meerwassers als Bezug gewählt hat, da diese Werte bequemer und sicherer aus der Abbildung bei O.BRAITSCH (1962) entnommen werden konnten. Für die anderen Kurven konnten die Originalwerte von GERMAN MÜLLER (1962) benutzt werden. Die Umrechnung der von GERMAN MÜLLER (1962) gebrauchten Konzentrationsangaben (pro Volumeneinheiten ohne Angabe der Dichte) führte dabei zu Ungenauigkeiten.

Der Verlauf der Kurven, die nach den Werten von H.BUDZINSKI gezeichnet wurden, entspricht dem Verlauf der Werte in den Untersuchungen von GERMAN MÜLLER (1962)

in Meerwasserlösungen.Die nach der Werten von GERMAN MÜLLER (1962) berechneten Werte verlaufen mit wesentlich anderer Tendenz.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von H.BUDZINSKI in den einfachen chloridischen Systemen bestätigen damit die Richtigkeit des Verlaufs der Bestimmungen von GERMAN MÜLLER (1962) in der wesentlich komplexeren Meerwasserlösung,die allein für eine Berechnung herangezogen werden können.

Daß die Werte in Meerwasserlösungen höher liegen als die errechneten,darf nicht verwundern.Auch wenn bei den Werten H.BUDZINSKIS auf den Gesamt-Chloridgehalt des Meerwassers bezogen wurde,fehlt doch noch gänzlich der Einfluß der weiteren Ionen (Mg,Ca,SO_4/CO_3,Br,B).Weiter entsprechen sich zwar die Wirkung von Na^+ und K^+ im Einzelfall,doch braucht die Wirkung beider Ionen gemeinsam nicht nur der Summe zu entsprechen.Es ist wohl anzunehmen,daß die Wirksamkeit der Lösungsgenossen auch mit der Komplexität der Lösung steigen wird und dabei die Summe der Einzelwirkungen übersteigen kann.

Die aus den Bestimmungen von GERMAN MÜLLER (1962) übernommenen Werte sind durch die Umrechnung auf die vom Verfasser benutzten Konzentrationsmaße ungenauer als die Originalwerte,da bei diesen Dichteangaben fehlen.

Da dem Verfasser keine Dichten von Meerwasserlösungen in Abhängigkeit von einer volumenmäßigen Eindunstung bekannt sind,konnte die Umrechnung nur unter der Hilfsvoraussetzung erfolgen,daß die Meerwasserlösungen gleiche Dichten aufweisen wie entsprechende Steinsalzlösungen.Weiter mußten die von GERMAN MÜLLER (1962) gebrauchten,auf das Volumen bezogenen Eindunstungsstadien auf die vom Verfasser benutzten konzentrationsbezogenen Eindunstungsstadien umgerechnet werden,was auch nur hilfsweise über Steinsalzlösungen erfolgen konnte.Für die ersten Konzentrationsstadien ergeben sich nur geringe Unterschiede,doch entspricht schon die volumenmäßige

Sr-KONZENTRATIONEN IM Mol Sr/1000 MOL H_2O IN ABHÄNGIGKEIT VOM KONZENTRATIONSFAKTOR n

ABB. 2

1. NACH DER EXP. BESTIMMUNG VON GERMAN MÜLLER IN KÜNSTL. MEERWASSERLÖSUNGEN

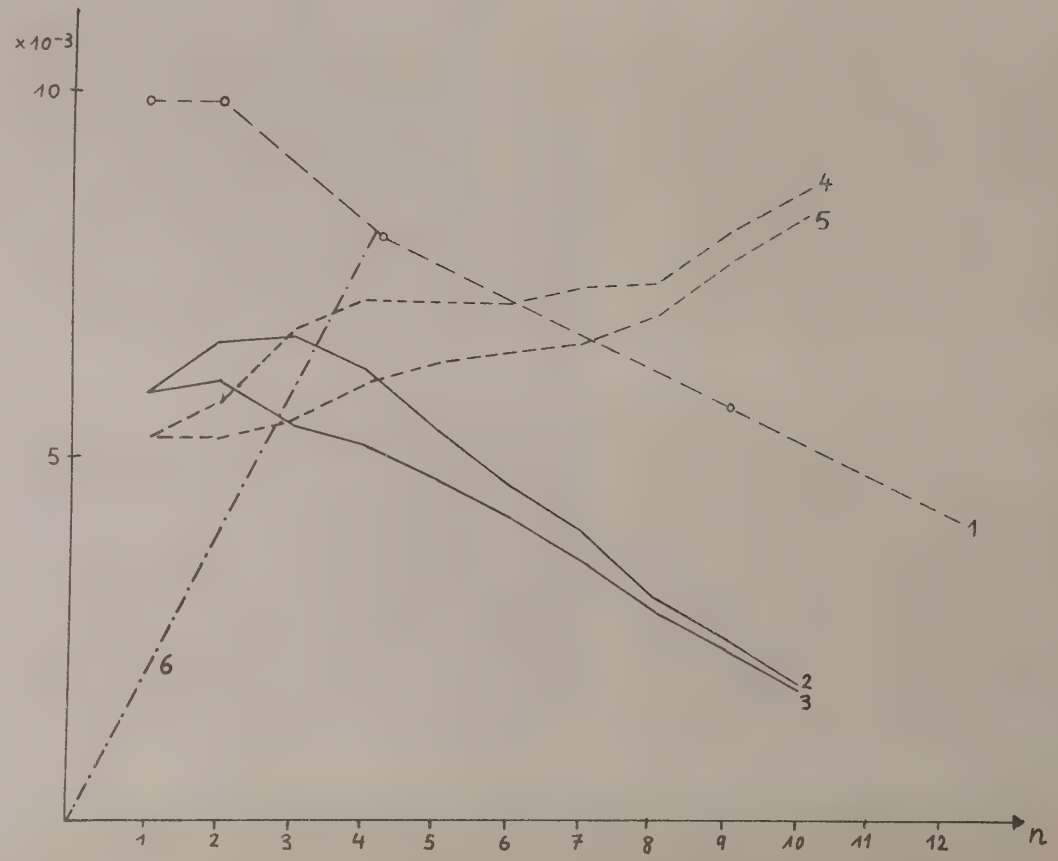
2.u.3. BERECHNET NACH DEN WERTEN DER Sr-LÖSLICHKEIT IN Na Cl + K Cl-LÖSUNGEN NACH DEN BESTIMMUNGEN VON BUDZINSKI, BEZOGEN AUF DEN CHLORID-GEHALT DES MEERWASSERS

2 FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 1{,}6$. 3 FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 3{,}35$

4.u.5. BERECHNET NACH DEN WERTEN DER Sr-LÖSLICHKEIT IN Na Cl-LÖSUNGEN NACH DEN BESTIMM. VON GERMAN MÜLLER, BEZOGEN AUF DEN Na Cl-GEHALT DES MEERWASSERS

4 FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 1{,}6$. 5 FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 3{,}35$

6. VERLAUF DER Sr-KONZENTRATION BEI DER EINDUNSTUNG VON MEERWASSER

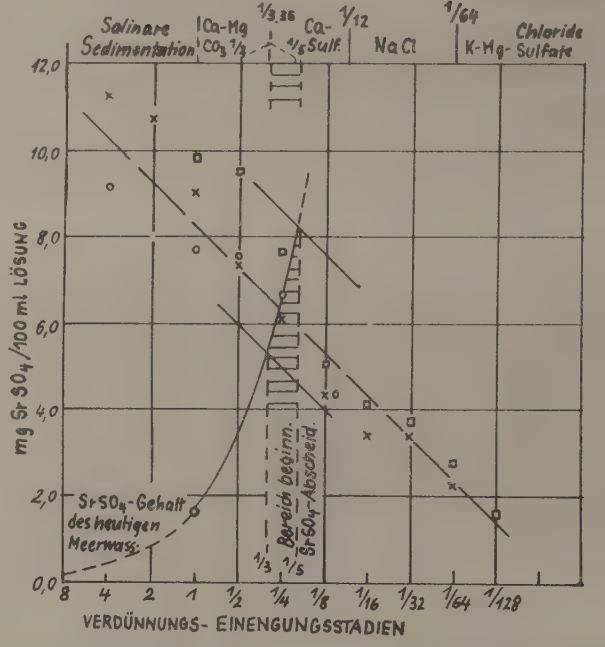


ooo NATÜRL. MEERWASSER – 4 TAGE VERSUCHSDAUER

xxx KÜNSTL. " 4 " "

□□□ " " 11 MONATE "

AUS GERMAN MÜLLER (1962)



LÖSLICHKEIT VON $SrSO_4$ IN MEERWASSER VERSCHIEDENER VERDÜNNUNGS U. EINENGUNGSSTADIEN BEI 25°C

Eindunstung auf 1/2 einer konzentrationsmäßigen Eindunstung auf 1/3.Mit weiterer Eindunstung macht sich diese Diskrepanz sehr viel stärker bemerkbar,sodaß der Verfasser eine hinreichende Berechnung nicht mehr verantworten konnte,wodurch diese Werte nicht mehr benutzt werden können.

Von HERRIG MÜLLER (1962) wurden drei Versuchsreihen durchgeführt,zwei davon mit künstlichem Meerwasser und eine mit natürlichem Meerwasser.Eine der künstlichen Meerwasserlösungen und die natürliche Meerwasserlösung wurden vier Tage mit dem Bodensatz geschüttelt und analysiert,während die zweite der künstlichen Meerwasserlösungen elf Monate lang mit dem Bodensatz geschüttelt wurde.

Die Werte der 4-Tageversuche liegen im interessierenden Bereich (bis zum Beginn der Steinsalzausscheidung) außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen höher als die der 4-Tage-Versuche.Besonders deutlich ist dies bei der Eindunstung auf das halbe Ausgangsvolumen,was nach Meinung des Verfassers auf eine starke Übersättigungstendenz der Gipslösungen zurückzuführen sein dürfte.Da in der Natur mit einer Einstellung des Gleichgewichts sicher zu rechnen ist,kommen zum Vergleich mit dieser nur die Werte der 11-Monatsversuche in Frage,die auch ausschließlich vom Verfasser für seine Rechnungen benutzt wurden.

Da diese Werte in künstlichen Meerwasserlösungen bestimmt wurden,die nach einer Tabelle von F.LOTZE (1957) hergestellt wurden,besteht die Möglichkeit,daß in natürlichem Meerwasser die Sr-Konzentrationen noch höher liegen können,da die natürliche Meerwasserlösung wesentlich komplexer ist.Bei den Eindunstungsstadien der 4-Tage-Reihen liegen auch die Werte im Meerwasser höher als die in künstlichem Meerwasser.Das umgekehrte Verhalten bei den Verdunstungsstadien ist wahrscheinlich eine Folge der höheren Carbonatkonzentration im Meerwasser als in künstlichem Meerwasser,wobei sich das Löslichkeitsprodukt des Strontianits bemerkbar machen

könnte.

Aus den oben angegebenen Gründen hält der Verfasser für die Werte der 11-Monats-Reihe für mit der Natur vergleichbar. Ermittelt man aus diesen den Ausscheidungsbeginn von Coelestin, so liegt dieser im Bereich der Gipsausscheidung.

GERMAN MÜLLER (1962) kommt im Gegensatz dazu zu der Annahme, daß ein Beginn der Coelestinausscheidung schon vor dem Beginn der Gipsausscheidung möglich ist. GERMAN MÜLLER (1962) zeichnet dazu aus den Mittelwerten der drei einzelnen Bestimmungsreihen Parallelen zu der als Gerade idealisierten Durchschnittskurve. Der Schnittpunkt der unteren dieser Begrenzungslinien mit dem Verlauf der Sr-Konzentration im Meerwasser ergibt einen Konzentrationspunkt, der vor einem Ausscheidungsbeginn des Gipses bei n = 3,35 liegt.

Nach der Meinung des Verfassers dürfte sich in Übereinstimmung mit O. BRAITSCH (1962) aus den beiden voneinander unabhängigen veränderlichen Faktoren der Sulfatkonzentration (geradliniges Ansteigen bis zum Beginn der Gipsausscheidung und weiteres Ansteigen unter flacherem Winkel) und des Löslichkeitsproduktes (starker Anstieg und allmähliches Abfallen) für die daraus resultierende Sr-Konzentration auch bei logarithmischem Maßstab keine Gerade ergeben. Die einzelnen Kurven dürften daher entweder nur getrennt betrachtet werden oder eine daraus gemittelte Kurve muß für jeden Punkt gesondert gemittelt werden. Der Schnittpunkt der einzelnen Kurven und damit auch der einer gemittelten Kurve mit dem Verlauf der Sr-Konzentration im Meerwasser fallen alle in einen Bereich, in dem schon eine Gipsausscheidung anzunehmen ist. In diesem Bereich liegt die gezeichnete untere Begrenzungslinie außerhalb des zum untersten Wert gehörenden Streubereiches.

Die spätere Berechnung der Coelestingehalte in Ca-Sulfatsedimenten macht bei einer Coelestinausscheidung q-Werte von etwa 30 wahrscheinlich. Da der Verfasser zahl-

reiche Proben mit sehr niedrigen q-Werten bearbeitet hat, die sicherlich keine Coelestingehalte aufweisen können, spricht auch dieser Befund gegen einen Beginn der Coelestinausscheidung vor der Gipsausscheidung, da trotz der Gipsausscheidung gemäß Ca^{++} wie auch Sr^{++}-Konzentrationen weiter ansteigen, also auch eine Coelestinausscheidung vorliegen muß.

So sehr der Verfasser die Serie der K-Mondsreihe in künstlichem Meerwasser für eine gute und brauchbare Annäherung an die natürlichen Verhältnisse hält, kann er andererseits dem Schluß von GERMAN MÜLLER (1962) auf den Beginn der Coelestinausscheidung nicht beipflichten. Nach Meinung des Verfassers fällt dieser in die Phase der Gipsausscheidung, wobei bei einem Beginn der Gipsausscheidung bei n = 1,6 (also früher als von GERMAN MÜLLER hier angesetzt) der Beginn der Coelestinausscheidung sogar erst gegen Ende der Gipsausscheidung erfolgen könnte.

Sr in Boraten und Tonen

Durch die Untersuchungen von O.BRAITSCH (1962) sind eine Reihe von Sr-Boraten bekannt geworden, die bei einer genaueren Betrachtung für die Variation des q-Wertes in geringen Mengen von Bedeutung sein könnten. Da verschiedentlich in Sr-Sulfatgesteinen merkliche B-Gehalte vorliegen (siehe bei O.BRAITSCH 1962), besonders zum Beispiel im Zechstein 2, der auch die höchsten Sr-Gehalte des Zechsteins aufweist, können diese bei feineren Untersuchungen nicht vernachlässigt werden. Bei der relativ groben Betrachtungsweise dieser Arbeit sind sie kaum in Betracht zu ziehen.

Bei Tonmineralien könnte die Möglichkeit eines Einbaus oder der Adsorption von Sr bestehen. Außer den von W. NOLL (1963) bearbeiteten Proben, die alle aus nicht salinaren Folgen stammen und nicht vergleichbar sind, sind dem Verfasser keine Analysen bekannt.

Aus den Proben des Verfassers von Lüneburg, die teil-

weise hohe Tongehalte aufweisen, ergibt sich, daß dort, wo keine Sulfatgehalte vorliegen, der Sr-Gehalt sehr gering ist. Da diese sulfatfreien Proben jedoch geringeren Konzentrationen entsprechen, bilden sie keinen sicheren Beweis für die Geringfügigkeit der an Ton gebundenen Sr-Mengen. Da bei den meisten Proben der Tongehalt nur gering ist, ist eine eventuelle Fehlermöglichkeit durch Nichtbeachtung dieser Sr-Mengen nur in sehr wenigen Fällen gegeben.

III. Der q-Wert

a. Die Berechnung und Bedeutung des q-Wertes

Die Angabe von absoluten Sr-Gehalten gibt nur dann ein Bild der untersuchten Proben, wenn das Sr in eigenen Mineralien vorliegt. Ist der Hauptteil des Sr jedoch isomorph in andere Mineralien eingebaut, so ist es zweckmäßiger, die Sr-Gehalte auf diese Mineralien zu beziehen, da deren Anteil am Gestein für die absolute Sr-Menge bestimmend ist.

Da für den isomorphen Ersatz durch Sr im sedimentären Kreislauf praktisch nur Ca in Frage kommt, hatte schon W. NOLL (1933) die Sr-Gehalte durch das Atomverhältnis von Sr zu Ca ausgedrückt. In den wichtigen Arbeiten von A. G. HERRMANN (1961) und O. BRAITSCH (1962) wird ebenfalls das Verhältnis von Sr zu Ca benutzt, jedoch das Gewichtsverhältnis im Gegensatz zum atomaren Verhältnis bei W. NOLL (1933). Der erste Verhältniswert (Atomverhältnis) ist zwar etwas aussagestärker, doch schließt sich der Verfasser den beiden letztgenannten an, um eine direkte Vergleichbarkeit der Werte zu ermöglichen.

Da das Verhältnis meist sehr klein ist, wird die Verhältniszahl mit 1.000 multipliziert, um ganze Zahlen zu erhalten. Das Verhältnis wird mit q (q-Wert) bezeichnet.

$$q = \frac{\% \text{ Sr}}{\% \text{ Ca}} \times 1.000$$

Der Versuch auf diesen Faktor lässt in der Praxis keine verwertbaren Schlüsse zu, was zum Beispiel bei der Arbeit von GERMAN MÜLLER (1962) in den in der Einleitung wiedergegebenen Sätzen zum Ausdruck kommt.

Da es gerade Gegenstand dieser Arbeit war, zu solchen Schlüssen zu kommen, mußte von vornherein ein möglichst empfindlicher Bezugswert gefunden werden, der in dem angegebenen Quotienten vorlag. Allerdings war von allen bisherigen Bearbeitern die Sr-Menge immer auf die gesamte Ca-Menge bezogen worden. Dies führt aber bei Flachseedimenten von Calcit oder Dolomit mit Gips oder Anhydrit zu einer Verfälschung der Aussage, da einwandfrei fest-

steht,daß die Sr-Mengen,soweit sie isomorph in andere Mineralien eingebaut sind,in den Ca-Sulfaten wesentlich höhere Beträge erreichen und die Karbonate dagegen praktisch zu vernachlässigen sind.

Der Verfasser hat daher bei den eigenen Analysen und auch bei fremden Analysen,soweit diese umgerechnet wurden,die Sr-Mengen immer nur auf die an Sulfat gebundenen Ca-Mengen bezogen.Da die Sulfatbestimmung genauer als die Ca-Bestimmung war,wurden die Ca-Werte aus den Sulfatwerten errechnet.Bei größeren Sr Werten wurde der errechnete Ca-Wert um den der Sr-Menge entsprechenden Ca-Wert verringert,da andernfalls gegenüber der Definition ein Fehler auftritt.Bei den kleineren Sr-Mengen liegt der Fehler innerhalb der Meßfehlergrenzen.

Bei genauer Einhaltung der Definition muß bei merklichen Karbonatgehalten auch noch die an die Karbonate gebundene Sr-Menge vor Errechnung des q-Wertes in Abzug kommen.Setzt man dafür die vom Verfasser für wahrscheinlich gehaltenen Werte ein,so ist dieser Abzug in den meisten Fällen fast ohne Belang.

Diese vom Verfasser gebrauchte Definition des q-Wertes, die sich nur auf den an Sulfat gebundenen Ca-Gehalt bezieht,hat sich nach Ermessen des Verfassers sehr bewährt.Auf eine Schwierigkeit muß jedoch hingewiesen werden.

Solange in Karbonat-Ca-Sulfat-Eisengesteinen Ca-Sulfatgehalte von mehr als etwa 5 % auftreten (im Regelfalle liegen in den untersuchten Ausscheidungen die Ca-Sulfatgehalte weitaus höher),ist die Auswirkung der isomorph in den Karbonaten enthaltenen Sr-Mengen vor allem bei höheren absoluten Sr-Gehalten zu vernachlässigen.Liegen jedoch nur geringe Sulfatmengen und niedrige Sr-Gehalte vor,so wird eine Entscheidung über die jeweiligen gebundenen Sr-Mengen immer schwieriger und unterbleibt besser völlig.Bei den fast reinen Karbonatgesteinen mit niedrigem Sr-Gehalt hat der Verfasser daher auf die Errechnung eines q-Wertes verzichtet.Es ergibt sich als Folgerung, daß der hier benutzte q-Wert nur auf Sedimente angewen-

det werden kann, in denen Ca-Sulfate wesentliches Element sind oder die bei geringen Ca-Sulfatgehalten keine Mineralien enthalten, in denen Sr merklich isomorph eingebaut werden kann (etwa Steinsalzgesteine). Vergleiche mit anderen Sedimenten können nicht auf der Basis dieses q-Wertes erfolgen.

Liegen in Karbonat-Ca-Sulfat-Wechselgesteinen bei sehr niedrigen Sulfatgehalten Sr-Gehalte vor, die weit über das Maß des möglichen isomorphen Einbaus in die Karbonate hinausgehen, so ist auch in diesem Falle die Berechnung eines q-Wertes sinnvoll.

Allerdings überschreitet man mit dieser Berechnung die ursprünglich gesetzten Grenzen, da der Ausgangspunkt der Betrachtungen der isomorphe Einbau von Sr in den Ca-Sulfaten war. Da es nun praktisch vollkommen unmöglich ist zu entscheiden, ob eine Probe nur isomorph eingebautes Sr enthält oder eigene Sr-Mineralien vorliegen, ist es vernünftig, von vornherein den berechneten q-Wert nicht als eine Mineralkonstante (entsprechend dem isomorphen Einbau) sondern als eine Gesteinskonstante anzusehen, die sowohl durch den isomorphen Einbau wie auch durch selbständige Sr-Mineralien beeinflußt wird.

Es ist dann auch durchaus vereinbar, in sehr sulfatarmen Gesteinen bei großen Sr-Gehalten einen q-Wert zu errechnen. Allerdings muß die Deutung der so erhaltenen q-Werte den gemachten Voraussetzungen entsprechen. Wie schwierig in dem Grenzbereich hoher Karbonatgehalte und niedriger Sulfatgehalte die Berechnung der q-Werte ist, möge folgendes Beispiel zeigen.

A.G. HERRMANN (1961) gibt eine Reihe von Analysen aus dem Hauptdolomit des Zechsteins. Obwohl er sonst die Sr-Werte nur auf die an Sulfat gebundenen Ca-Werte bezieht (dies ist nicht ausdrücklich angegeben, ist aber aus der Art des Analysen- und Berechnungsganges ersichtlich) und obwohl er (S. 167) schreibt "im Hauptdolomit und Basalanhydrit entspricht der Gesamtstrontiumgehalt der isomorph im Anhydrit eingebauten Strontiummenge" bezieht er bei den Proben aus dem Hauptdolomit die Sr-

Gehalte auf den Gesamt-Ca-Gehalt.

Probe Nr.	Sr-Gehalt	q-Wert HERRM.	I	II	III	IV
1	0,020	3,2	101	76	65	51
2	0,008	0,4	32	12	4	-
3	0,030	4,3	47	44	43	42
4	0,030	7,4	30	26	25	24
5	0,010	0,3	38	19	11	-
6	0,040	1,8	23	20,3	19	18
7	0,010	0,5	24	21	16	-
8	0,020	1,1	57	75	63	49
9	0,040	1,8	13	11,7	11	10

Diese von A.G.HERRMANN (1961) gegebenen q-Werte erwecken den Eindruck,daß eine normale Entwicklungsreihe an den folgenden Basalanhydritproben (von q = 3,7 - 6,9) besteht.In Wirklichkeit entspricht dieser Vergleich in keiner Weise den Gegebenheiten.Für die Basalanhydritproben lässt sich annehmen,daß sie allein dem isomorphen Einbau von Sr in den Anhydrit entsprechen können.Für die Hauptdolomitproben trifft jedoch nicht zu,daß die Sr-Gehalte isomorph in den Karbonaten enthalten sind,was durch die Bildung der obigen q-Werte quasi angedeutet ist,noch ist es so,daß diese Sr-Gehalte sämtlich in Anhydrit isomorph eingebaut sind.Es ist vielmehr zu zeigen ,daß sowohl beide Möglichkeiten wie auch die Bildung von eigenen Sr-Mineralien vorliegen.Diese Bildung von eigenen Sr-Mineralien ist aber keineswegs die normale Vorstufe der Entwicklung im Basalanhydrit,wie die von A.G.HERRMANN gegebenen q-Werte vortäuschen können.

Nimmt man die Angabe von A.G.HERRMANN (1961),daß die Sr-Gehalte im Hauptdolomit im Anhydrit isomorph eingebaut sind,weiterhin,so ergeben sich aus der Umrechnung der von A.G.HERRMANN gegebenen Analysendaten entsprechend dem Schema des Vertauschens die unter I genannten q-Werte.Diese Werte liegen alle so hoch,daß mit Sicherheit ein isomorpher Einbau in den Anhydrit allein nicht in Frage kommt.Es müssen daher selbständige Sr-Mineralien in Betracht gezogen werden.

Diese Aussage ist allerdings teilweise wieder falsch, da verschiedene Proben nur geringe Sulfat- und Sr-Gehalte aufweisen. Es muß daher auch das in den Karbonaten enthaltene Sr bei der Berechnung berücksichtigt werden. Der Verfasser hat dies getan, indem er in drei verschiedenen Reihen für die Karbonate Sr-Gehalte von 0,005 (II) bzw. 0,007 (III) bzw. 0,010 % (IV) in Rechnung gesetzt hat.

Aus den Werten ist zu ersehen, daß in den Proben 2 / 5 und 7 praktisch die gesamte Sr-Menge in den Karbonaten gebunden sein kann. Daß die darin enthaltenen Anhydritmengen ebenfalls einen isomorphen Sr-Gehalt aufweisen, ist sicher, weshalb die angesetzten 0,010 % Sr-Gehalt im Karbonat etwas zu groß sind. Andererseits sieht man aus der sehr raschen Abnahme der q-Werte mit den jeweils angesetzten höheren in den Karbonaten eingebauten Sr-Mengen, daß die Sr-Gehalte wohl nur auf beide Mineralien isomorph verteilt sind. Solche Proben können nach Meinung des Verfassers hinsichtlich der an Sulfat gebundenen Sr-Mengen nicht verglichen werden und wurden vom Verfasser nicht berücksichtigt. Sie entsprechen einem normalen Eindunstungsgang des Meerwassers ohne spezielle Veränderungen.

Bei den anderen Proben zeigt sich, daß der q-Wert nur gering auf die rechnerische Veränderung des isomorphen Sr-Gehalts in den Karbonaten reagiert, besonders bei Nr. 3 / 4 / 6 / 9. Die Proben 1 und 8 verändern sich etwas stärker, weshalb der Verfasser diese nur vorsichtiger interpretieren würde. Bei den erstgenannten Proben steht ohne jeden Zweifel fest, daß der isomorphe Einbau von Sr in Karbonate und Sulfate nicht allein zur Erklärung der Sr-Gehalte ausreicht, daß daher mit Sicherheit eigene Sr-Mineralien vorliegen.

Das ist ein wesentlich anderer Schluß, als er aus den q-Werten von A. G. HERRMANN (1961) zu entnehmen war. Es ist zwar nachträglich festzustellen, daß die niedrigen q-Werte bei A. G. HERRMANN (1961) den Proben entsprechen, die nur isomorph eingebautes Sr aufweisen. Aus dem q-Wert

selbst ist dies aber nicht zu entnehmen.Demgegenüber besagt ein hoher q-Wert nach dem Verfahren des Verfassers immer,daß eigene Sr-Mineralien vorliegen.

Nach dieser ausführlichen Diskussion der Schwierigkeiten soll ein kurzer Überblick über die Aussagekraft des q-Wertes gegeben werden.Wichtig ist vor allem,daß der q-Wert eine Gesteinskonstante darstellt.Er wird bestimmt durch zwei Funktionen,nämlich den isomorphen Sr-Einbau in die Ca-Sulfate und durch die Beimengungen von eigenen Sr-Mineralien,nämlich Coelestin und Strontianit (eventuell auch Sr-Borate).

Bei niedrigen q-Werten (q=1-3) ist mit ziemlicher Sicherheit allein der isomorphe Sr-Einbau in Betracht zu ziehen.Bei mittleren q-Werten (q=3-7) spielt der isomorphe Einbau noch eine wesentliche Rolle,doch ist nach der Meinung des Verfassers schon mit der Möglichkeit einer Beimengung von Sr-Mineralien zu rechnen.Es kommt dabei Strontianit (und eventuell Sr-Borate) eher in Betracht als Coelestin.Diese Aussagen können jedoch nur für wirklich gleichzeitige Sedimentation gelten,nicht aber für die Durchschnittswerte von mehreren Sedimentlagen.

Bei höheren q-Werten (q größer 7) ist mit völliger Sicherheit mit dem Auftreten von eigenen Sr-Mineralien zu rechnen.Für q-Werte über 20 ist praktisch nur mit Coelestin zu rechnen.Auch für Werte zwischen 10-20 wird in den meisten Fällen Coelestin anzunehmen sein. Der Verfasser hält allerdings diesen Bereich der q-Werte bei vielen Proben nicht für eine geologische Realität,sondern für eine mehr oder weniger zufällige Mittelwertbildung aus hohen und niedrigen q-Werten durch die Analyse.

Bei den niedrigen und mittleren q-Werten sind Vergleiche untereinander durchaus gestattet.Die q-Werte können in Grenzen zu quantitativen Aussagen herangezogen werden.Bei den hohen q-Werten ist wenigstens für die vom Verfasser bearbeiteten Bereiche eine quantitative Aussage noch kaum gestattet.Der Verfasser möchte diese

Werte nur zu qualitativen Aussagen heranziehen, zumindest muß dabei sehr zwischen den karbonathaltigen und karbonatfreien Proben unterschieden werden. Die karbonatfreien Proben sind in ihren q-Wert innerhalb eines Vorkommens praktisch nur konzentrationsabhängig. Es ist daher auch möglich, in einem solchen Falle quantitative Aussagen zu machen. Für die karbonathaltigen Proben ist nach dem jetzigen sehr ungenügenden Stand der Kenntnisse eine quantitative Auswertung nicht zu verantworten. In jedem Falle darf aber kein direkter Vergleich gezogen werden zwischen hohen q-Werten in karbonatreichen und solchen in karbonatfreien Sedimenten.

Zur Beurteilung einer Abscheidungsserie, von der lediglich Einzelproben vorliegen, läßt sich die Streuung der Einzelproben zum Mittelwert benutzen. Nach den Analysen des Verfassers liegt bei einer Streuung unter etwa 20 % eine gleichmäßige Folge vor, was jedoch keinen Hinweis darauf gibt, ob die Ausscheidung aus verändertem oder unverändertem Meerwasser erfolgte, während bei einer Streuung über 30 % mit ungleichmäßigen Veränderungen der Meerwasserlösungen zu rechnen ist. Meist ist dies als eine Folge von Festlandszuflüssen zu werten oder auf eine geringe Beckengröße zurückzuführen.

b. Die Veränderungsmöglichkeiten des q-Wertes

Die Höhe des q-Wertes wird, wie im letzten Kapitel erläutert, durch zwei Faktoren bedingt:

1. durch den isomorphen Einbau von Sr in das Gipsgitter
2. durch die Beimengung von eigenen Sr-Mineralien im Gestein.

1. Mit der Eindunstung des Meerwassers ändert sich die Sr-Konzentration in der Lösung. Damit kann auch eine entsprechende Änderung des isomorphen Einbaues erfolgen. Diese ist in zweifacher Weise möglich:

aa. durch die normale fortschreitende Eindunstung der Lösung im Verlaufe der Gipsausscheidung

bb. durch verschiedene Größen der Anfangswerte und damit auch der folgenden Werte, wenn es möglich ist, durch Veränderungen der Meerwasserlösungen

den Beginn der Gipsausscheidung bei verschiedenen Konzentrationswerten anzusetzen.

aa. Wie die später angeführten Berechnungen der Gipsausscheidung zeigen, fällt die Hauptmenge des Gipses in einem relativ engbegrenzten Konzentrationsbereich aus. In der Natur ist dieser Bereich sicher noch enger, da für die Berechnung der Kurven die Aktivitätsänderung durch die Lösungsgenossen nicht berücksichtigt wurde. Im Vergleich mit der Löslichkeitsänderung in reinen Steinsalzlösungen ist jedoch bei steigender Konzentration mit einer Verringerung des Einflusses der Lösungsgenossen zu rechnen, sodaß die Gipsausscheidung noch stärker konzentriert wird.

Je nach dem Konzentrationsstadium, das als Beginn der Gipsausscheidung angesetzt wird, fällt die Hauptmenge des Gipses in einem Konzentrationsbereich aus, der der Eindunstung auf die Hälfte oder ein Drittel der Wassermenge bei Beginn der Ausscheidung entspricht. Damit wird die Sr-Konzentration in der Lösung um den Faktor 2-3 größer. Nach den Angaben im Kapitel über den Verteilungsfaktor kann der isomorphe Sr-Einbau im Gipsgitter danach im Verlauf der Gipsausscheidung maximal um den gleichen Faktor zunehmen, wobei es wahrscheinlich ist, daß die tatsächliche Zunahme merklich geringer ist.

Findet sich in einer Reihe direkt aufeinander folgender Gipsproben zwischen dem kleinsten und größten Wert eine Differenz, die größer als das dreifache des kleinsten Wertes ist, so ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diese Differenz nicht allein durch den isomorphen Sr-Einbau hervorgerufen werden kann und daher auch eigene Sr-Mineralien vorliegen müssen.

bb. Innerhalb einer Abfolge ist nach dem vorigen Kapitel maximal eine Änderung des isomorphen Einbaues um den Betrag des kleinsten Wertes möglich. Beim Vergleich verschiedener von einander unabhängiger Abfolgen muß damit gerechnet werden, daß die Konzen-

trationsbereiche der einzelnen Abfolgen sich über den gesamten möglichen Bereich der Gipsausscheidung vom frühest möglichen Beginn bis zur ersten Steinsalzausscheidung verteilen können.

Bei einem normal möglichen Beginn der Gipsausscheidung von n = 3,35 erhöht sich die Gesamtkonzentration bis zur beginnenden Steinsalzausscheidung bei n = 12 um das drei- bis vierfache des Ausgangswertes. Bei einem möglichen Beginn der Gipsausscheidung bei n = 1,6 erhöht sich die Konzentration bis zur Steinsalzausscheidung um das achtfache.

Aus den untersuchten Proben geht als Kleinster mariner q-Wert etwa q = 1 hervor. Da die maximal mögliche Erhöhung der Sr-Konzentration innerhalb des gesamten Gipsausscheidungsbereiches das achtfache der Konzentration zu Beginn des Ausscheidungsbereiches beträgt, ergibt sich aus dieser Sicht eine Obergrenze für den isomorphen Sr-Einbau bei q = 8. Es ist zu erwarten, daß die tatsächliche Spanne infolge der Verringerung des Verteilungsfaktors geringer sein wird. Diese Betrachtung ist allerdings nur dann zulässig, wenn der Verteilungsfaktor und die Obergrenze des isomorphen Sr-Einbaues nicht oder nur in geringem Maße von der möglichen Änderung der Lösungsgenossen abhängig sind.

Entgegen der ersten Erwartung, daß in sorgfältig untersuchten Ca-Sulfatablagerungen ein Anstieg der q-Werte mit dem Fortschritt der Gipsausscheidung zu finden sein dürfte, zeigen alle untersuchten Folgen meist relativ gleiche Werte in einem Schichtpaket, bei oft sehr verschiedenen Werten in aufeinanderfolgenden Schichten. Sichere Beispiele für einen echten kontinuierlichen Anstieg der q-Werte im Verlauf einer Abfolge, soweit mit Wahrscheinlichkeit der isomorphe Sr-Einbau allein den q-Wert bestimmt, liegen nicht vor.

Der Verfasser ist daher der Ansicht, daß die Änderung des isomorphen Einbaues und damit des q-Wertes innerhalb einer ungestörten Eindunstungsfolge sehr gering ist und nur bei sehr genauen Untersuchungen in Erscheinung treten wird.

Auch bei den Abfolgen mit verschiedenem Beginn der Gipsausscheidung sind nach Meinung des Verfassers die durch den isomorphen Einbau bedingten Unterschiede in den absoluten Niveaus der jeweils annähernd unveränderlichen Werte der einzelnen Folgen weit geringer, als es den Maximalwerten entspricht.

Auf Grund der untersuchten Proben hält der Verfasser eine Variation innerhalb der q-Werte von 1-3 sicher und von 3-4 (7) wahrscheinlich bis möglich als nur durch den isomorphen Ersatz bedingt. Die Variation innerhalb einzelner Abfolgen dürfte bei einer Differenz der q-Werte von maximal 2-3 liegen. Größere Differenzen weisen, auch wenn die Werte selbst nur durch den isomorphen Einbau bedingt sind, auf Veränderungen der Lösung und damit des jeweiligen Ausscheidungsbeginns hin.

2. Eine Veränderungsmöglichkeit der q-Werte durch die Beimengung von eigenen Sr-Mineralien ist sicher und für den Coelestin nachgewiesen.

Die Beimengung von Coelestin ergibt gegenüber den durch den isomorphen Sr-Einbau erhaltenen q-Werten eine bedeutende Erhöhung. Die errechneten Werte liegen zwischen q = 30-70 für die Gipsausscheidung, soweit sie noch vor der Steinsalzausscheidung liegt. Es ist anzunehmen, daß bei genaueren Zahlenwerten auch niedrigere q-Werte möglich sind, nach der Meinung des Verfassers wahrscheinlich kaum unter q = 15-20. Ein direkter Vergleich der aus der Steinsalzausscheidung bekannten Werte mit den für die Gipsausscheidung berechneten Werten ist nicht gerechtfertigt.

Eine Variation der q-Werte unter q = 15 erscheint dem Verfasser durch die Beimengung von Coelestin nicht möglich. Es muß dabei wieder beachtet werden, daß solche q-Werte durch Mittelwertbildungen aus hohen und niedrigen q-Werten vor allem in feingeschichteten Sedimenten leicht erscheinen können.

Die später folgenden Berechnungen für die Möglichkeit einer Strontianitausscheidung zeigen, daß eine Stront-

anitbildung unter bestimmten Bedingungen möglich ist. Ebenso geht daraus auch hervor, daß die Strontianitausscheidung mengenmäßig nicht so bedeutend werden kann, wie es für die Coelestinausscheidung der Fall ist. Da die Strontianitausscheidung auch schon vor der Coelestinausscheidung möglich erscheint, bildet eine solche schwache Strontianitausscheidung durchaus die Möglichkeit in Verbindung mit dem isomorphen Sr-Einbau die q-Werte in dem Bereich zu variieren, in dem der weitaus größte Teil der untersuchten Proben liegt.

IV. Die Veränderungen des Meerwassers

Da sowohl die Sr-Konzentration wie auch die Gips-, Coelestin- und Strontianitausscheidung durch Veränderungen der Meerwasserlösungen beeinflußt werden, müssen die möglichen Veränderungen des Meerwassers in Betracht gezogen werden.

Veränderungen des Meerwassers sind in dreifacher Weise möglich:

1. Änderung in der Zusammensetzung durch die Ausscheidung von Bestandteilen im Verlaufe der Eindunstung (Normalfall).
2. Änderungen in der Zusammensetzung durch Reaktionen im Meerwasser ohne Stoffzufuhr. Es ist dies der Fall bei der bakteriellen Sulfatreduktion.
3. Änderungen in der Zusammensetzung durch Stoffzufuhr. Die hier vorliegenden Möglichkeiten sind zahlreich und sehr variabel.

Vor der rechnerischen Behandlung der einzelnen Möglichkeiten sollen diese kurz zusammengefasst werden.

a. Karbonatausscheidung
b. Gipsausscheidung
c. Sulfatreduktion
d. Zufuhr von Bikarbonatlösungen
e. Zufuhr von Sulfatlösungen mit Sulfat im Überschuß gegen Ca
f. Zufuhr von Ca-Sulfatlösungen
g. Kombinationen
h. Strontianitausscheidung
i. Isomorpher Sr-Gehalt und Strontianitgehalt in Sedimenten
k. Zufuhr von Sr durch Festlandslösungen

a. Karbonatausscheidung

Die Karbonatausscheidung besitzt eine zweifache Bedeutung. Einmal reguliert sie die CO_3^{--}-Konzentration, die für die Strontianitausscheidung bestimmend ist, zum anderen verändert sie auch die Ca-Konzentration, was für die Gipsausscheidung und indirekt für die Coelestinausscheidung sehr wesentlich ist.

1.Berechnung der Karbonatausscheidung

Der Beginn der Karbonatausscheidung läßt sich ziemlich sicher mit der Ausgangskonzentration der Meerwasserlösungen gleichsetzen.Da fast immer Calcit als Erstausscheidung auftritt,wird eine Berechnung nur für diesen durchgeführt.

Im allgemeinen wird die Calcitausscheidung durch folgende Formel wiedergegeben:

$$Ca^{++} + 2\ HCO_3^- = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Diese Formel trifft zu für die Vorgänge in Binnengewässern,wo durch die schon vom Lösungsvorgang her gesetzten Mengenverhältnisse bei der Calcitausscheidung nur die Hälfte der vorhandenen HCO_3^- - Mengen gebunden werden kann.Es kommt dabei hinzu,daß durch den meist niedrigen p_H-Wert die Gleichgewichte in Richtung auf die Freisetzung von CO_2 verschoben sind.

Für das Meerwasser ist diese summarische Betrachtungsweise nicht zutreffend.Die vorhandenen molaren Ca-Mengen betragen ein mehrfaches der molaren HCO_3^- - Mengen und es können p_H-Werte größer als 7 auftreten,bei denen die Gleichgewichte zu Gunsten der CO_3^{--}-Ionen verschoben werden.

Es liegen folgende Gleichgewichte vor:

$$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- = CO_3^{--} + H^+$$

$$CO_3^{--} + Ca^{++} = CaCO_3$$

Nach den Voraussetzungen der hohen Ca-Konzentration und des mehr oder weniger basischen Milieus,muß damit gerechnet werden,daß die im Meerwasser vorliegenden HCO_3^- - Ionen mehr oder weniger quantitativ zur Bildung von Calcit führen.Es erscheint nicht unmöglich,daß im salinaren Bereich (ohne organisches Leben) nicht eine Abgabe von CO_2 an die Luft sondern umgekehrt eine Aufnahme stattfindet.

Ein sehr maßgeblicher Faktor für diese Gleichgewichte ist die Temperatur.Sie verändert jedoch nur das absolu-

Im Maß der zur Verfügung stehenden gelösten CO_2-Mengen und damit die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Calcits.

Im Löslichkeitsprodukt des Calcits

$$(Ca^{++})(CO_3^{--}) = k_1$$

ist die CO_3^{--}-Konzentration im Meerwasser nicht direkt bekannt, sie lässt sich jedoch durch die HCO_3^- - Konzentration ersetzen.

$$\frac{(CO_3^{--})(H^+)}{(HCO_3^-)} = k_2 \qquad (CO_3^{--}) = \frac{k_2(HCO_3^-)}{(H^+)}$$

Es ergibt sich daraus:

$$(Ca^{++})(HCO_3^-) = k_1/k_2 \times (H^+) = k' \quad ,da\ (H^+)$$
praktisch auch konstant ist.

Durch Einsetzen der Ausgangswerte in der Meerwasser-Konzentration (entnommen aus Tabelle 1 bei O.BRAITSCH (1962) ergibt sich

$$(Ca^{++})(HCO_3^-) = k' = 0,186 \times 0,043 = \underline{0,007998}$$

Die Konzentrationsangaben entsprechen wie in allen weiteren Fällen Mol/1.000 Mol H_2O.

Die Rechnungen mit diesem Ionenprodukt setzen voraus, daß sich die Aktivitätskoeffizienten im Verlaufe der Eindampfung nicht oder nur gering verändern. Für die betrachteten Konzentrationsstadien dürfte dies der Fall sein.

Für die praktische Berechnung ist es zweckmäßig, die Ca-Konzentration in zwei Glieder aufzuspalten, von denen eines der vorhandenen HCO_3^- - Konzentration entspricht (a), also die Menge angibt, die durch die Calcitausscheidung entfernt werden kann, während der zweite Summand die Ca-Konzentration darstellt, die durch die Calcitausscheidung nicht verändert wird (b).

Die Größe des zweiten Summanden (b) ergibt sich aus der Differenz der Gesamt-Ca-Konzentration minus der HCO_3^- - Konzentration am Ausscheidungsbeginn multipliziert mit dem Konzentrationsfaktor des jeweils betrachteten Konzentrationsstadiums, bzw. nach Beginn der Gips-

ausscheidung direkt aus der errechneten Ca-Konzentration.

Die Aufspaltung in diese beiden Glieder bringt den Vorteil, daß der erste Summand immer gleich der HCO_3^- - Konzentration ist.

Es ergibt sich also: $(a+b)a = k'$
Nach Umwandlung erfolgt die Berechnung der jeweiligen HCO_3^- - Konzentration:

$$a = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + k'}$$

Solange keine Gipsausscheidung gegeben ist, entspricht $b = b_o n$.

Im bisherigen Ansatz und in der Berechnung wurde die HCO_3^- - Konzentration immer auf das Löslichkeitsprodukt des Calcits bezogen. Andererseits wird die HCO_3^- - Konzentration auch durch das Gleichgewicht

$$HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$$ bestimmt.

Die errechneten Werte müssen daher als Maximalwerte bei den Ausgangsbedingungen angesehen werden. Da das obige Gleichgewicht sowohl vom p_H wie von den Druckbedingungen abhängt, besteht in basischem Milieu und größeren Tiefen die Wahrscheinlichkeit, daß diese Werte erreicht werden, während bei neutralem Milieu (wie im Ausgangsfalle) direkt an der Oberfläche vielleicht nicht damit zu rechnen ist.

2. Ergebnisse

Die Ergebnisse sind verschieden, je nachdem welches Konzentrationsstadium als Beginn der Gipsausscheidung angesetzt wird. Die Werte wurden daher für einen Beginn der Gipsausscheidung bei n = 1,6 sowie bei n = 3,35 berechnet. In Abb. 3 sind die errechneten HCO_3^- - Konzentrationen und in Abb. 4 die ausgefallenen $CaCO_3$-Mengen dargestellt.

Zur Darstellung in den Abbildungen gilt allgemein, daß als Abszisse die Konzentrationsfaktoren aufgetragen wurden. Die Abstände wurden dabei so gewählt, daß sie linear der Wasserverdunstung entsprechen. Da alle Vorgänge

durch die Verdunstung bewirkt werden, gibt diese Darstellungsweise den besten Überblick über die tatsächlichen Verhältnisse. Die ausgeschiedenen Mengen wurden so eingetragen, daß die Flächen über den betreffenden Abszissenabschnitten direkt der ausgeschiedenen Menge proportional sind.

Aus der Darstellung der HCO_3^- - Konzentrationen (Abb. 3) ergibt sich nach einem Abfallen bis zum Beginn der Gipsausscheidung ein sehr bemerkenswertes Ansteigen, das umso größer ist, je früher die Gipsausscheidung beginnt. Dieses Verhalten wird dadurch bedingt, daß die Gipsausscheidung wesentlich durch die Sulfatkonzentration bestimmt wird, die weitaus größer ist, als durch die Gipsausscheidung an Sulfat verbraucht werden kann. Dadurch wird auch bei fortschreitender Gipsausscheidung die Ca-Konzentration immer niedriger, sodaß die HCO_3^- - Konzentration entsprechend wachsen kann.

Dieses Verhalten ist von großer Bedeutung für die Strontianitbildung, da mit steigender Konzentration sowohl die Sr^{++} - wie auch die HCO_3^- - Konzentration ansteigen. Auch die Art der ausgeschiedenen Karbonate (Calcit, Dolomit oder Magnesit) kann dadurch bedingt werden, da die ausfallenden Mineralien nach den Untersuchungen von O.K.JANATJEWA (Abb. 1 bei E.I.LUKJANOWA und N.P.LOSHNAJA 1958) von der Karbonatkonzentration stark abhängig sind.

Bei höheren Konzentrationen, die hier nicht mehr interessieren, wird der Anstieg der HCO_3^- - Konzentration durch den Ausfall anderer Sulfate beendet, da dann die Ca-Konzentration wieder größer wird, sofern nicht Aktivitätsänderungen ein anderes Verhalten bedingen.

Die Darstellung der ausgefallenen Calcitmengen zeigt, daß die beginnende Gipsausscheidung die Calcitausscheidung stark vermindert. Bei einem Beginn der Gipsausscheidung bei n = 3,35 findet sogar in einem kleineren Bereich keinerlei Calcitausscheidung mehr statt.

In Verbindung mit der späteren Berechnung der ausfallen-

ABB. 3

VERÄNDERUNG DER HCO_3^--KONZENTRATION WÄHREND DER EINDUNSTUNG VON MEERWASSER

I FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 1{,}6$
II " " " " " " $n = 3{,}5$

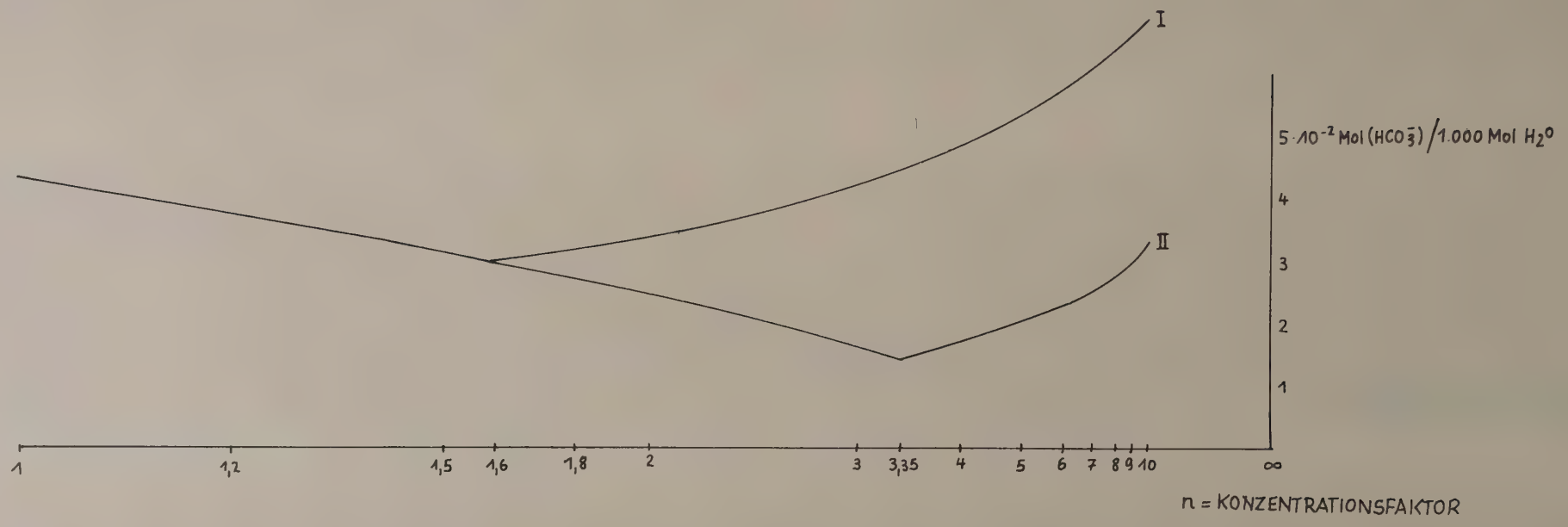
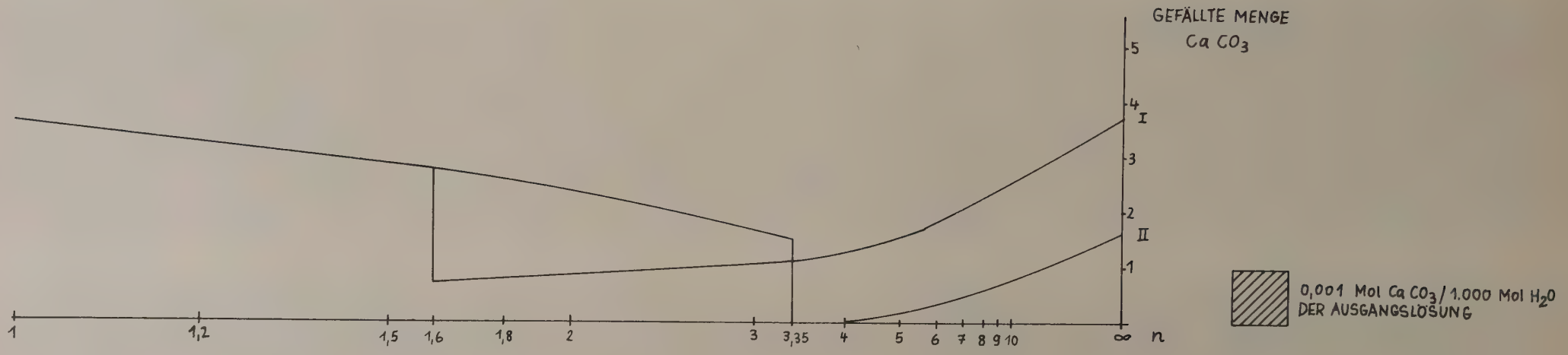


ABB. 4

AUSGESCHIEDENE Ca-KARBONAT-MENGEN BEI DER EINDUNSTUNG VON MEERWASSER

I FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 1{,}6$

II " " " " " " $n = 3{,}35$



Den Ca-Sulfatlagern ist es möglich, die Calcitgehalte der Ca-Sulfatgesteine zu berechnen. Für diesen Ausscheidungsbeginn des Gipses bei n = 3,35 ergeben sich im Konzentrationsbereich bis n = 10 lediglich Gehalte von 0 - 1,5 % Calcit im Maximum (berechnet für das wasserfreie Sediment). Man kann daraus folgern, daß höhere Calcitgehalte in Ca-Sulfatgesteinen entweder nach der normalen Ausscheidung im Verlaufe der Lösungseindampfung entstanden oder durch eine Mischung von Karbonatlagen mit Ca-Sulfatlagen entstanden sind.

Für den Ausscheidungsbeginn des Gipses bei n = 1,6 ergeben sich die folgenden Verhältnisse:

n	Gewichts-% Calcit im Sediment	%-Anteil des im Konzentrationsbereich ausgeschiedenen Gipses an der gesamten Gipsausscheidung
1,6-2	3,0 %	30 %
2-3	4,4	35 %
3-4	6,2	14 %
4-5	9,3	7 %
5-6	12,4	10 %
6-7	15,9	
7-8	19,7	
8-9	21,6	
9-10	25,0	

Für 86 % der gesamten Ausscheidung an Ca-Sulfaten liegen die Calcitgehalte in Grenzen, die auch häufig in Analysenwerten anzutreffen sind. Diese Werte entsprechen bedeutend besser dem durchschnittlichen Karbonatgehalt der Ca-Sulfatgesteine als der bei einem Ausscheidungsbeginn von n = 3,35 zu fordernde Gehalt von weniger als 1,5 %. Setzt man in Rechnung, daß die Gipsausscheidung sich auf einen kleineren Konzentrationsbereich als berechnet konzentrieren wird, so zeigt fast die gesamte ausgeschiedene Ca-Sulfat-Menge Calcitgehalte in der angegebenen Größenordnung.

Für 10 % der Ca-Sulfatausscheidungen liegen die Calcitgehalte in einer Höhe vor, die nach der üblichen Meinung, daß die Calcitausscheidung vor der Gipsausschei-

dung praktisch schon beendet sei,nicht zu erwarten ist. Diese hohen Karbonatgehalte treten aber nicht,wie am ehesten denkbar,zu Beginn der Karbonatausscheidung auf, sondern erst gegen Ende der Gipsausscheidung.

Die Folgerung aus diesen Berechnungen ist zunächst einmal die,daß ein Mischsediment von Ca-Sulfaten mit höheren Karbonatgehalten in keinem Falle als der Übergang der Karbonatausscheidungsphase zur Gipsausscheidungsphase erklärt werden kann.Im Gegensatz dazu kann sogar ein hoher Karbonatgehalt einem hohen Konzentrationsstadium gegen Ende der Gipsausscheidung entsprechen.

Geringe Ca-Sulfatmengen in Karbonatgesteinen können nicht als echte gleichzeitige Bildungen aufgefasst werden.Die erste Gipsausscheidung wird immer fast ohne gleichzeitige Calcitausscheidung erfolgen.

Der Verfasser muß betonen,daß eine im Verhältnis zur Gipsausscheidung starke Calcitausscheidung gegen Ende der Gipsausscheidung nur dann zutreffen kann,wenn der Beginn der Gipsausscheidung wesentlich vor n = 3,35 anzusetzen ist,was noch offen steht.Ist dies nicht der Fall,so müssen sämtliche Mischsedimente von Ca-Sulfaten und Karbonaten,die Karbonatgehalte über 1,3 % enthalten entweder als Mischungen zwischen praktisch reinen Karbonatlagen und reinen Ca-Sulfatlagen angesehen oder auf die Zufuhr von karbonathaltigen Lösungen zurückgeführt werden.

Die angeführten Ergebnisse gelten nur für die Ausscheidung aus unverändertem Meerwasser.Wird durch eine Veränderung der Meerwasserlösung der Beginn der Gipsausscheidung gegen höhere oder niedere Werte verschoben, so können beide angeführten Möglichkeiten,nämlich die Bildung von Mischsedimenten gegen Ende der Gipsausscheidung wie auch die Bildung fast karbonatfreier Ca-Sulfatgesteine in der Natur auftreten.

Neben der Bedeutung der Berechnung für die Strontianitbildung muß vor allem betont werden,daß das Zusammenvorkommen von Karbonaten mit Ca-Sulfaten sehr verschiedene Ursachen besitzen kann und daher die Deutung die

der Gehalte als Ausdruck geringer Konzentrationen nicht zulässig ist und zu groben Irrtümern führen kann. Zur Deutung muß vor allem auch der petrographische Befund herangezogen werden,der allein klären kann,ob ein echtes Verdünnungsmittel im Gestein oder ein zeitliches Nacheinander von Karbonaten und Sulfaten gegeben ist.

Der Verfasser hat die Berechnung nur für den Calcit durchgeführt,nimmt aber an,daß für Dolomit und Magnesit ähnliche Verhältnisse herrschen werden,soweit sie sich an den entsprechenden Sedimenten beteiligen,da bei ihnen auch die HCO_3^- - Konzentration wesentlicher Faktor ist.

3.Die Mineralien der Karbonatausscheidung

Zwischen den q-Werten und den verschiedenen Karbonaten, nämlich Calcit,Dolomit und Magnesit,besteht in einigen Fällen ein sichtbarer Zusammenhang,der wie im vorigen Kapitel erwähnt,teilweise auf die CO_3^{--}-Konzentrationen zurückgeführt werden könnte.

Häufigstes oder doch primär häufigstes Karbonat ist der Calcit in dem betrachteten Konzentrationsbereich bis zur beginnenden Steinsalzausscheidung. In sehr vielen Fällen ist anzunehmen,daß nur ein Teil aus dem Meerwasser stammt und ein beachtlicher Anteil durch bikarbonatische Festlandszuflüsse entstanden ist,wobei das Ca sowohl aus den Zuflüssen wie auch aus dem Meerwasser stammen kann.Für diesen Calcit gehalten (streng genommen müßte der Verfasser von Karbonatgehalten sprechen,da nicht bei allen in Frage kommenden Fällen die Karbonate untersucht sind) geht meist ein hoher q-Wert, der oft durch eine Coelestinbeimengung bedingt ist.Ein Extrembeispiel dafür ist die Coelestinlagerstätte Hemmelte-West im Obermalmsalinar Niedersachsens (GERMAN MÜLLER 1962),wo Calcit und Coelestin fast ohne weitere Sedimente in beliebigen Mischungsverhältnissen miteinander vorkommen.

Der Dolomit erscheint mehr oder weniger ohne Aussagekraft,da er sowohl primär,wie auch sekundär aus Calcit

hervorgegangen sein kann. Er kommt sowohl zusammen mit Calcit (z.B. Werra- und Basalanhydrit) wie auch mit Magnesit (Hauptanhydrit des Zechsteins) vor.

Der Magnesit, der bisher in größeren Mengen nur aus dem Hauptanhydrit des Zechsteins bekannt ist, fällt dort mit niedrigen q-Werten zusammen, im Gegensatz zu Basal- und Werra-Anhydrit, die bei Calcit- und Dolomitführung hohe q-Werte aufweisen.

Für den Magnesitgehalt des Hauptanhydrits könnte eine Erklärung damit gegeben werden, daß im Gegensatz zum Zechstein 1 und 2 durch die fehlende Sulfatreduktion und vor allem durch die mögliche Zufuhr von Ca-Sulfatlösungen aus der Auflösung randlicher älterer Gipslager oder überhaupt sulfathaltiger Festlandszuflüsse der Sulfatgehalt höher lag als im normalen Meerwasser. Nach den Ergebnissen russischer Forscher ist bei höheren Sulfatgehalten der Lösungen eine Wechselwirkung zwischen zufließenden bikarbonatischen Lösungen und dem Meerwasser unter Bildung von Mg-Karbonaten und Gips möglich, was hier zutreffen könnte. Da die Gipsausscheidung bei niedrigen Konzentrationswerten erfolgt wäre, wären auch die niedrigen q-Werte damit in Übereinstimmung.

4 Die Bedeutung der Karbonate beim Mg-Sulfat-Defizit

In vielen Salzlagerstätten entsprechen die vorliegenden Mengen an Mg-Sulfaten nicht den zu erwartenden Mengen oder fehlen teilweise ganz. Bei der Deutung dieser Erscheinung wird auch die im letzten Kapitel erwähnte Reaktion zwischen Karbonatzuflüssen und Meerwasser unter Bildung von Gips und Mg-Karbonaten herangezogen (O. BRAITSCH 1962). Prinzipiell ist diese Reaktion möglich, jedoch nur dann, wenn die Sulfatkonzentration im Meerwasser höher liegt, als es im normalen Meerwasser der Fall ist. Aus dem maßgeblichen Diagramm bei M.G. VALJASCHKO (1958) ist zu ersehen, daß der darstellende Punkt normalen Meerwassers in das Gebiet der Ausscheidung von Calcit und Gips fällt. Solange nur Calcit und

Gips ausfallen,jedoch noch kein Steinsalz,also in dem hier besprochenen Bereich,verbleibt der darstellende Punkt der Meerwasserlösung immer in diesem Feld.Entsprechend der eindunstenden Wassermengen und den daraus resultierenden Zeiten muß aber bei Beginn der NaCl-Ausscheidung die Mg-Sulfat-Verarmung schon erfolgt sein. Es ist bezeichnend,daß diese Vorstellungen unter anderem am Karabugas gewonnen wurden,der einen wesentlich höheren Sulfatgehalt als normales Meerwasser aufweist.

Außer vielleicht im Zechstein 3 war die angeführte Reaktionsmöglichkeit in den hier untersuchten Abfolgen kaum möglich.Auszuschließen ist sie mit Sicherheit für alle Folgen,in denen eine Sulfatreduktion vorlag,wie z.B.den Zechstein 2.Da wie später noch gezeigt werden wird,durch die Erhöhung der Sulfatkonzentration ein früherer Beginn der Gipsausscheidung erfolgt,müssen niedere q-Werte auftreten.

Nach O.BRAITSCH (1962) spielt für die Frage der Verarmung an Mg-Sulfaten die Dolomitisierung von Calcit eine wesentliche Rolle,da dadurch Mg gebunden wird,während die freiwerdende Ca-Menge zur Bildung von Gips führen soll.

Mengenmäßig kann diese Dolomitisierung nur von Bedeutung sein,wenn sehr bedeutende Festlandszuflüsse mit einer Karbonatzufuhr gegeben sind,da die aus dem Meerwasser selbst entstehenden Calcit-Mengen gegenüber den vorhandenen Mg-Mengen zu gering sind.

Wie der Verfasser in einem früheren Kapitel betont hat, ist im Meerwasser damit zu rechnen,daß die vorliegenden Karbonatmengen mehr oder weniger vollständig zur Bildung von Karbonaten verbraucht werden.Beim Zufluß von bikarbonatischen Lösungen wird daher bei völliger Absättigung der Aziditäten etwa die Hälfte des als Calcit gebundenen Ca aus dem Meerwasser entnommen.Wird dieser Calcit anschließend dolomitisiert,so wird wohl Mg gebunden,die freiwerdende Ca-Menge stellt jedoch nur den alten Zustand wieder her.Die Ca-Konzentration wird gegenüber normalen Verhältnissen nicht verändert,es tritt

auch keine vermehrte Gipsausscheidung auf.

Es lassen sich allerdings Modelle aufzeigen, wo die Calcitausscheidung aus den Zuflüssen praktisch ohne die notwendige Vermischung mit dem Meerwasser erfolgt, sodaß eine Absättigung der zweiten Azidität nicht möglich ist. Falls solche Calcitablagerungen anschließend dolomitisiert werden, tritt eine echte Erhöhung der Ca-Konsentration und damit eine vermehrte Gipsausscheidung auf. Ebenso braucht die Absättigung der zweiten Azidität der Kohlensäure in den Zuflüssen nicht zu 100 % zu erfolgen, sodaß bei völliger Dolomitisierung des Calcits ebenfalls eine echte Erhöhung der Ca-Konzentration stattfindet.

Demgegenüber ist jedoch die Dolomitisierung nur in einem geringen Teil der Fälle vollständig. Weiter muß man beachten, daß die geologische Wahrscheinlichkeit der Vermischung von bikarbonatischen Zuflüssen und damit der Absättigung der zweiten Azidität sowie der Dolomitisierung einander gleich ist. Der Verfasser erkennt daher die Bedeutung der Dolomitisierung für den Entzug von Mg^{++} aus dem Meerwasser an, verneint jedoch den gleichzeitigen Entzug von SO_4^{--} durch eine zusätzliche Gipsausscheidung.

Etwas außerhalb des gesetzten Zieles möchte der Verfasser zum Problem der Mg-Sulfatverarmung, die letztlich in den sie bewirkenden Vorgängen auch für den q-Wert eine wichtige Rolle spielt, folgendes sagen. Während O. BRAITSCH (1962) wesentlich die Dolomitisierung und gleichzeitige Gipsbildung als Ursache ansieht, wird diese von H. BORCHERT (1959 und 1960) völlig verneint, der nur die noch zu besprechende Sulfatreduktion als wirksam betrachtet, die wieder von O. BRAITSCH (1962) völlig abgelehnt wird.

Dem Verfasser erscheinen beide Möglichkeiten als gegeben. Beim Beispiel des Oberrheinkaligebietes, in dem Mg-Sulfate völlig fehlen, ist es nicht zu erwarten, daß die sehr zahlreichen Dolomitlagen den Mg-Gehalt nur aus Festlandszuflüssen bezogen haben, da bikarbonatische Wässer immer Ca im Überschuß gegen Mg aufweisen. Ein

Entzug von Mg aus dem Meerwasser ist daher ziemlich sicher. Andererseits besteht für die Festlegung der Sulfationen als Gips keine Notwendigkeit, da die Absättigung der zweiten Azidität der Kohlensäure sowohl zur Bindung des Mg wie auch der zugeführten Ca-Mengen ausreicht. Es ist durchaus sinnvoll für das Fehlen der Sulfationen die Sulfatreduktion verantwortlich zu machen.

Für den Verfasser sind beide Vorgänge von Bedeutung und er möchte darauf hinweisen, daß die Kombination beider Möglichkeiten weitaus geringere Intensitäten der einzelnen Vorgänge verlangt, als es der Fall ist, wenn nur eine Möglichkeit als richtig anerkannt wird. Werden zwei gleiche Lösungen mit Mg^{++} und SO_4^{--}, in denen das Löslichkeitsprodukt erreicht ist, in einem Falle durch Verringerung einer, im anderen durch Verringerung beider Konzentrationen so verändert, daß die Lösungen bis zum Erreichen des Löslichkeitsprodukts um den gleichen Faktor konzentriert werden müssen, so ist in zweiten Fall die notwendige Verringerung beider Konzentrationen nur dem Betrag der Quadratwurzel des ersten Falles gleich.

Um die geologische Bedeutung zu erfassen, muß darauf hingewiesen werden, daß die Erreichung einer weiteren Verdunstung mit zunehmender Konzentration immer unwahrscheinlicher wird. Fehlen in einer Salzlagerstätte die Mg-Sulfate völlig, so braucht das nicht zu bedeuten, daß das Mg-Sulfat quantitativ aus der Lösung entfernt wurde. Man kann lediglich aussagen, daß die vorhandenen Konzentrationen an Mg^{++}- und Sulfationen zur Bildung von Mg-Sulfaten nicht ausreichten. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet bietet die Verringerung beider Partner eine Möglichkeit mit weit geringeren und damit geologisch wahrscheinlicheren Beträgen der einzelnen Mechanismen auszukommen, als es bei der Betrachtung nur einer Möglichkeit der Fall ist.

b. <u>Gipsausscheidung</u>

Die schon mehrfach erwähnte Schwierigkeit für die Berechnung der Gipsausscheidung liegt darin, daß für den

Beginn der Gipsausscheidung verschiedene Konzentrationsstadien angenommen werden.

Die wichtigsten Angaben beruhen letztlich auf Arbeiten von E.JÄNECKE (zitiert bei H.BORCHERT 1959), aus denen ein Beginn der Gipsausscheidung bei n = 1,6 resultiert, sowie auf Löslichkeitsuntersuchungen von E.POSNJAK (zitiert bei O.BRAITSCH 1962) in künstlichen Meerwasserlösungen, nach denen sich ein Ausscheidungsbeginn bei n = 3,35 ergibt. G.RICHTER-BERNBURG (zitiert bei GERMAN MÜLLER 1962) nimmt nach den Arbeiten von J.USIGLIO erst eine Konzentration von n = 5 als Ausscheidungsbeginn an.

Für die Beurteilung der gesamten salinaren Abfolge mit dem Beginn der Steinsalzausscheidung bei n = 12 sind die dargelegten Unterschiede von geringer Bedeutung. Für die Gipsausscheidung und die Veränderungen in diesem Konzentrationsbereich ergeben sich aus den Unterschieden in den Anfangswerten sehr verschiedene Entwicklungsmöglichkeiten, wie sich schon aus der Berechnung der Calcitausscheidung gezeigt hat.

Bei F.LOTZE (S.129) wird ein Bericht von O.EISCHER zitiert, der in künstlichen Seesalinen in Kalifornien eine erste Gipsausscheidung bei einer Dichte von 16° Bé beobachtete. Rechnet man diesen Wert über die Dichte einer entsprechenden Steinsalzlösung um, so ergibt sich ein Konzentrationsstadium von n = 7-8. Es muß offensichtlich eine sehr starke Übersättigung vorgelegen haben, selbst wenn man berücksichtigt, daß eine wahrscheinlich höhere Temperatur als in normalem Meerwasser eine Erhöhung der Löslichkeit bewirken kann.

Der Verfasser darf daran erinnern, daß bei den Löslichkeitsuntersuchungen von GERMAN MÜLLER (1962) von $SrSO_4$ in künstlichem Meerwasser in dem Bereich, der zwischen den beiden Werten von n = 1,6 und n = 3,35 liegt, der Unterschied zwischen den bei vier Tage Versuchsdauer und den bei 11 Monaten Versuchsdauer gewonnenen Werten am größten ist und bei höheren Konzentrationswerten fast nicht mehr in Erscheinung tritt. Dies ist am

ersetzen mit einer Verzögerung der Gipsausscheidung zu erklären, deren Beginn dann aber schon wesentlich vor n = 3,35 anzusetzen wäre.

Dem Verfasser scheint es daher sehr wahrscheinlich, daß die Einstellung des Gleichgewichtes bei der Gipsausscheidung sehr langsam erfolgt und eine Tendenz zur Übersättigung besteht. Auch die Bestimmungen von E. POSMJAK könnten dadurch beeinflußt sein. Es ist zu beachten, daß in der Natur durchaus die nötigen Zeiträume gegeben sind, um zu einer Einstellung des Gleichgewichts zu gelangen, und daß diesem Tatbestand bei der Ermittlung experimenteller Werte Rechnung getragen werden muß.

Persönlich ist der Verfasser der Ansicht, daß der Ausscheidungsbeginn für den Gips wenn nicht bei n = 1,6, so doch sicherlich niedriger als n = 3,35 liegt. Um der gegebenen Unsicherheit Rechnung zu tragen, wurden die Berechnungen für die beiden in Frage kommenden Extremwerte von n = 1,6 und n = 3,35 durchgeführt.

Eine erste Voraussetzung dieser Berechnungen ist die Annahme, daß die Aktivitätskoeffizienten über den betrachteten Konzentrationsbereich gleich sind. Dies ist nicht der Fall, sondern es ist nach dem Kurvenverlauf in einfacheren Systemen damit zu rechnen, daß diese stetig etwas zunehmen, sodaß die Ausscheidung stärker und schneller erfolgt als berechnet. Da die wichtigeren Aussagen die Anfangswerte der Gipsausscheidung bei eventuellen Veränderungen betreffen, läßt sich dieser Fehler in Kauf nehmen, der sich vorwiegend bei höheren Konzentrationen bemerkbar machen muß.

Eine zweite Voraussetzung betrifft den Ansatz der in Lösung vorhandenen Ca-Menge bei Beginn der Gipsausscheidung, da ein Teil der Ca-Menge schon bei der Calcitausscheidung verbraucht wird. Der Verfasser hat als verbrauchte Ca-Menge das Äquivalent der HCO_3^- - Menge angesetzt. Dieser Wert liegt etwas zu hoch, da bei Beginn der Gipsausscheidung noch nicht die gesamte Calcitmenge ausgeschieden ist und da die angesetzte vollständige Absättigung der zweiten Azidität der Kohlensäure nicht

vollständig ab sein braucht. Der daraus möglicher Fehler kann nur eine kleine Änderung der Mengenverhältnisse (Ausfallen einer größeren Gipsmenge) bedingen, ändert jedoch nichts am prinzipiellen Verlauf der Kurven.

Die Berechnung erfolgte analog der Rechenart, die bei der Kartenentsalzscheidung angewandt wurde. Die Sulfatkonzentration wurde in zwei Summanden zerlegt, von denen einer der Ca-Konzentration gleich ist. Die Werte für die Löslichkeitsprodukte ergaben sich durch Einsetzen der Konzentrationen in den beiden Konzentrationsstadien $n = 1{,}6$ und $n = 3{,}35$.

$$k_{1,6} = 1{,}6^2 \times 0{,}143 \times 0{,}514 = 0{,}1683$$

$$k_{3,35} = 3{,}35^2 \times 0{,}143 \times 0{,}514 = 0{,}5249$$

Die Ausgangswerte wurden bei O.BRÄUTIGAM (1962) entnommen. 0,143 ist die Ausgangskonzentration an Ca^{++}, vermindert um die als Calcit ausgeschiedene Menge; 0,514 entspricht der Ausgangskonzentration an SO_4^{--} - Ionen. Die Ca-Konzentration a ergibt sich demnach aus der Anfangskonzentration an Sulfat von $a_o + b_o$ aus:

$$a = -\frac{b_o}{2} n + \sqrt{\frac{b_o^2}{4} n^2 + k}$$

Die Betrachtung der Gipsausscheidung allein ist weniger von Interesse als der Zusammenhang mit der Coelestinausscheidung, die über die Sulfatkonzentration mit ihr zusammenhängt. Aus den Löslichkeitswerten von GERMAN MÜLLER (1962) wurden für die in Frage kommenden Konzentrationen die Löslichkeitsprodukte gebildet und daraus die Coelestinausscheidung berechnet. Da je nach dem angewandten Beginn der Gipsausscheidung die Sulfatkonzentrationen verschieden sind, ergeben sich auch hier zwei Reihen.

Die rechnerisch ermittelten Werte für die ausfallenden Coelestinmengen streuen relativ stark, vor allem wegen der sehr umständlichen Umrechnung der Werte von GERMAN MÜLLER (1962) und der zeichnerischen Interpolation der Zwischenwerte. Die Werte wurden zwar einzeln errech-

net,in der Darstellung jedoch die Differenzen ausgeglichen.Für den Konzentrationsbereich über n = 10 wurde lediglich die Summe der ausfallenden Coelestinmengen berechnet,der gezeichnete Verlauf braucht keineswegs der Wirklichkeit zu entsprechen.

Bei der Darstellung der Ergebnisse wurden jeweils gleiche Maßstäbe angewandt,sodaß diese direkt verglichen werden können.Die Maßstäbe der Gipsausscheidung sind jedoch von denen der Coelestinausscheidung verschieden. Auf eine Tabellierung der Einzelwerte hat der Verfasser verzichtet.Wegen der verschiedenen Fehlermöglichkeiten in den Voraussetzungen betrachtet der Verfasser die erhaltenen Werte hauptsächlich qualitativ.Für die berechneten Daten der Gipsausscheidung ist auch eine quantitative Aussage einigermaßen berechtigt,für die Daten der Coelestinausscheidung nur sehr beschränkt.

Entsprechend der Voraussetzung,nämlich der Löslichkeitsbestimmungen von GERMAN MÜLLER (1962) beginnt die Coelestinausscheidung bei einer Konzentration von n = 4,1. Für einen Beginn der Gipsausscheidung bei n = 1,6 sind zu diesem Konzentrationspunkt bereits 80 % der gesamten Gipsmenge ausgefallen,bei einem Beginn der Gipsausscheidung bei n = 3,35 jedoch erst 25 % (Abb.5 und 6; Kurve I).

Vergleicht man diese Werte mit der bisherigen Kenntnis der natürlichen Gips- und Anhydritvorkommen,so ist unbestreitbar einem Beginn der Gipsausscheidung bei n = 1,6 der Vorzug zu geben.Aus den Mengenverhältnissen der berechneten Ausscheidungen ergibt sich bei n = 3,35 ein q-Wert von wenigstens 30 für den Beginn der Coelestinausscheidung (für n = 1,6 liegen die Werte zwischen 100 und 200).Läßt man,was nach Ansicht des Verfassers nicht unberechtigt sein wird,einen Fehler von 100 % zu,so sind doch q-Werte von 15 und mehr in Ca-Sulfatgesteinen Ausnahmen und in manchen Folgen praktisch nicht vertreten. Die Anhydritgehalte in Steinsalzlagern liegen außerhalb der betrachteten Grenzen,sodaß deren q-Werte nicht verglichen werden dürfen.

Die hier berechneten Werte entsprechen der Ausscheidung aus verdünntem Seewasser. In der Natur ist in vielen Fällen mit einer Veränderung der Seewasserlösungen zu rechnen. Eine direkte Anwendung dieser und auch der weiteren gerechneten Zahlen ist daher nur möglich, wenn über die stattgefundenen Veränderungen nähere Aussagen möglich sind.

Die Gipsausscheidung verteilt sich bei einem früheren Beginn über einen größeren Bereich als bei einem späteren. Für die Möglichkeit des isomorphen Prozesses durch Sr ist in diesem Falle ein größerer Spielraum gegeben.

Aus der Darstellung ist auch zu entnehmen, daß bei Beginn der Gipsausscheidung bei n = 1,6 beim Beginn der Steinsalzausscheidung (n = 10-12) die Gipsausscheidung praktisch vollständig ist, vor allem auch bei Berücksichtigung der Zunahme der Aktivitätskonstanten, die als konstant angesetzt wurden. Für den Ausscheidungsbeginn des Gipses bei n = 3,35 müßte die Gipsausscheidung noch merklich in die beginnende Steinsalzausscheidung hineinragen.

c. Sulfatreduktion

Die bakterielle Sulfatreduktion ist eine bekannte Tatsache. Sehr starke Meinungsunterschiede herrschen jedoch hinsichtlich der möglichen Größenordnung dieser Erscheinung. K. BORCHERT (1959 und 1960) führt das Mg-Sulfatdefizit vieler Salzlagerstätten (zum Beispiel der Staßfurtserie des Zechsteins und extrem des Oberrheintal-Kalibeckens) allein auf die Sulfatreduktion zurück. Von O. BRAITSCH (1962) wird dagegen die Sulfatreduktion als mengenmäßig unbedeutend angesehen.

Das Wesen der bakteriellen Sulfatreduktion liegt darin begründet, daß bei Sauerstoffmangel bestimmte Bakterienarten Sulfationen zu H_2S reduzieren, um organische Substanzen in ihrem Stoffwechsel oxydieren zu können.

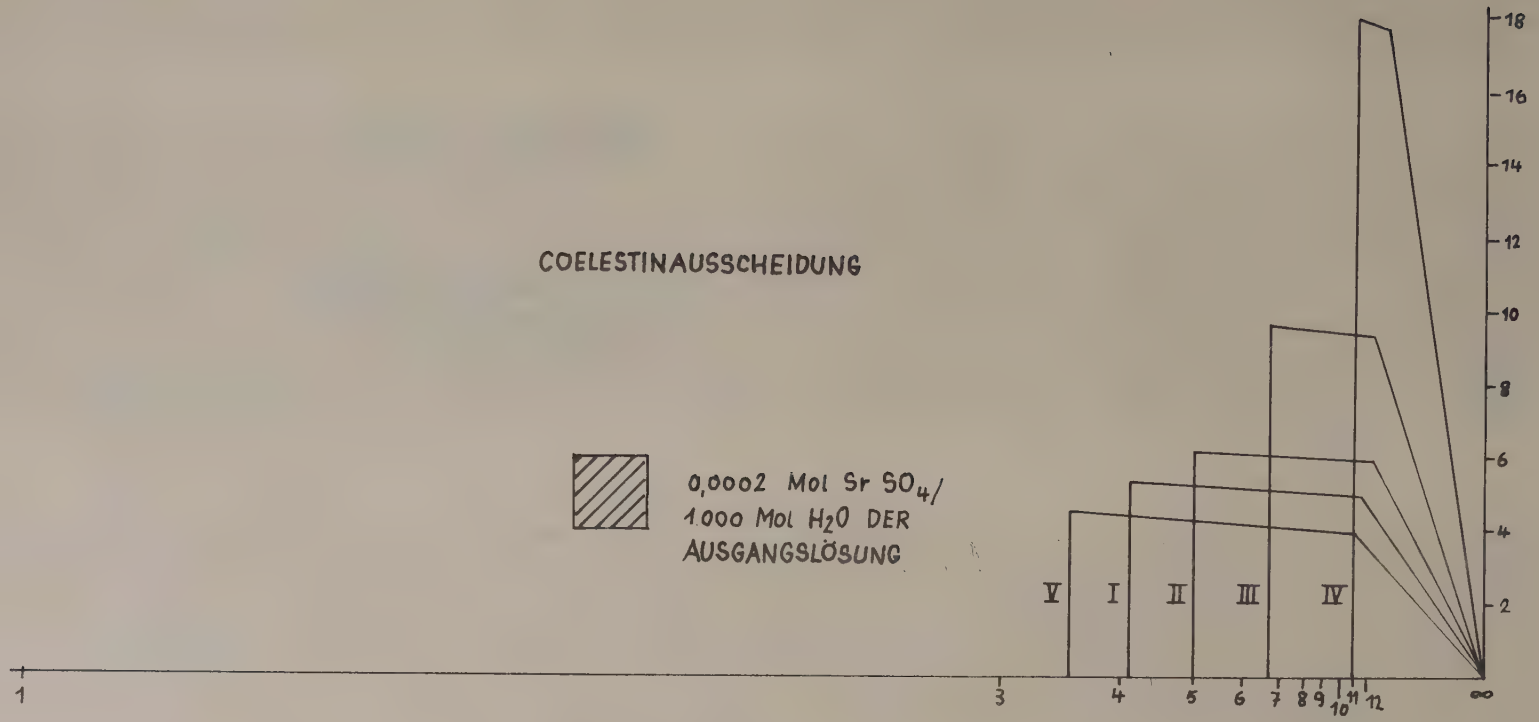
Da diese Fremdbindung bei größeren Stoffumsätzen die Meerwasserlösungen sehr stark verändern kann, sollen die

ABB. 5

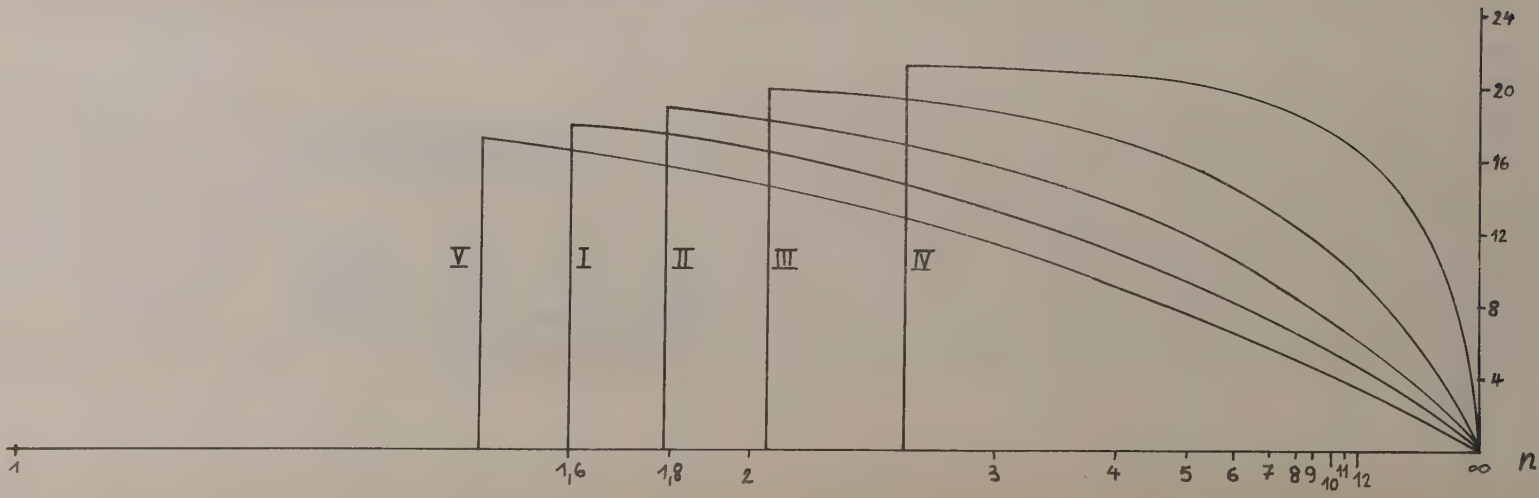
VERÄNDERUNG VON GIPS- UND COELESTINAUSSCHEIDUNG DURCH EINE SULFATREDUKTION FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 1{,}6$

I OHNE SULFATREDUKTION
II SULFATREDUKTION VON 20%
III " " 40%
IV " " 60%
V ZUFUHR VON SULFATIONEN IN HÖHE VON 20%

COELESTINAUSSCHEIDUNG



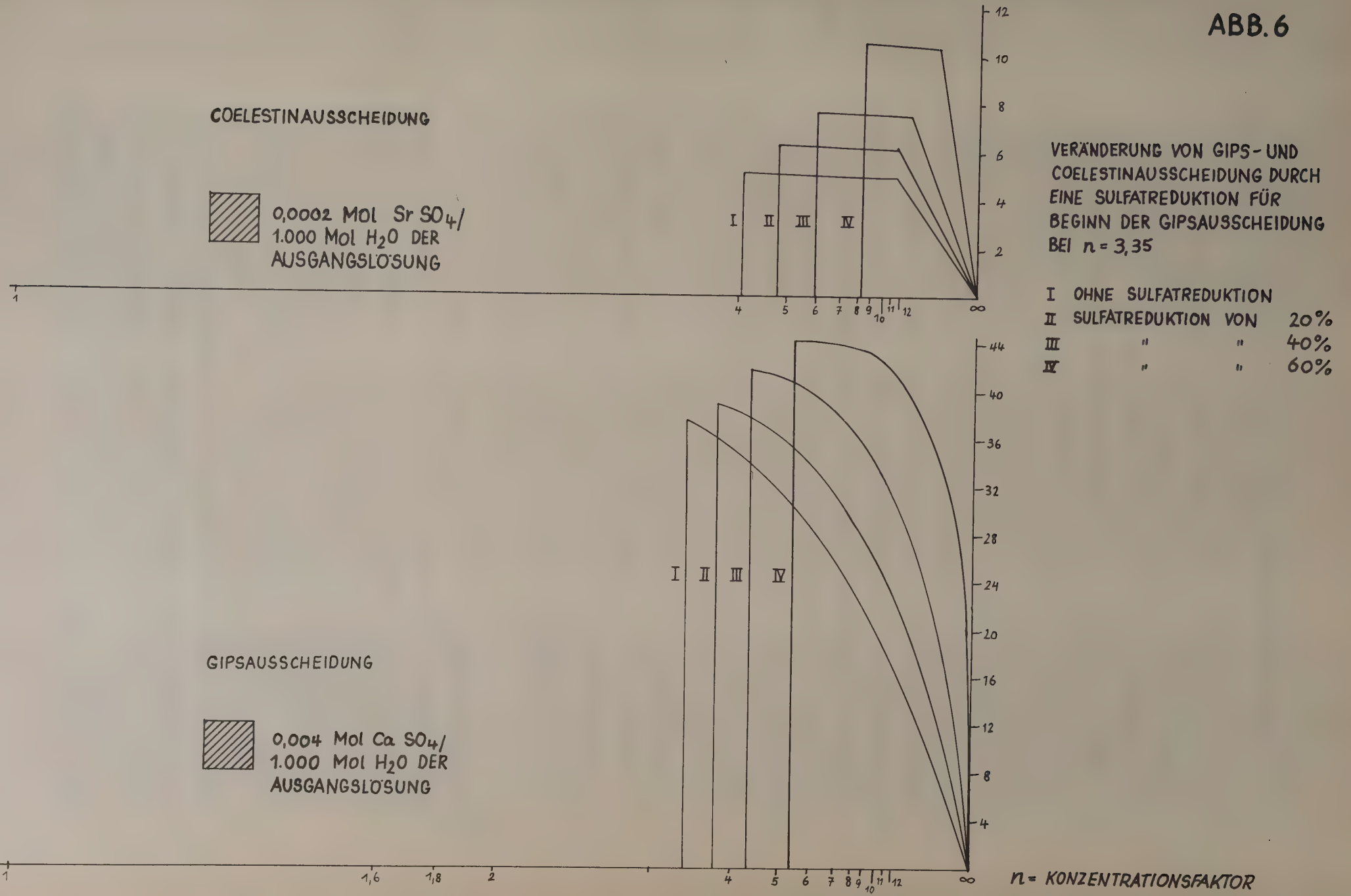
GIPSAUSSCHEIDUNG



0,004 Mol Ca SO_4/ 1.000 Mol H_2O DER AUSGANGSLÖSUNG

n = KONZENTRATIONSFAKTOR

ABB. 6



VERÄNDERUNG VON GIPS- UND COELESTINAUSSCHEIDUNG DURCH EINE SULFATREDUKTION FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 3{,}35$

I	OHNE SULFATREDUKTION	
II	SULFATREDUKTION VON	20%
III	" "	40%
IV	" "	60%

wichtigsten Punkte an Hand der Gegenargumente von O. BRAITSCH (1962) besprochen werden.

Aus dem Gesamtgehalt der Salzgesteine an Kohlenstoff von maximal etwa 0,01 % gegen 10 % bei echten Sapropeliten schließt O.BRAITSCH (1962) auf eine geringe Konzentration des Reduktionsmittels, die für das Ausmaß der Reduktion von Bedeutung ist. Ein großer Teil der Sulfatreduktion kann jedoch schon, wie auch O.BRAITSCH (1962) annimmt, in der Sapropelfazies vor Beginn der eigentlichen salinaren Sedimentation stattfinden. Die Berechnung der Sulfatreduktion zeigt, daß durch sie der Beginn der Gipsausscheidung zu höheren Konzentrationswerten verschoben werden kann, sodaß bei einem Nachlassen der Reduktionskapazität (geringer Kohlenstoffgehalt in den höher salinaren Sedimenten wie Steinsalz) bei höheren Konzentrationen der Großteil der in Frage kommenden Sulfatmengen schon reduziert ist. In der Staßfurt-Serie ist der Basalanhydrit noch sehr bitumenreich. Es ist nicht unberechtigt anzunehmen, daß seine Abscheidung durch die Verschiebung des Ausscheidungsbeginns bis zu einem Konzentrationswert von n = 10 reichte. Aus dem für die Konzentrationswerte der Abszisse gewählten Maßstab geht deutlich hervor, daß zeitlich gesehen die Reduktionsmöglichkeit fast während der gesamten Eindunstungsperiode bestand.

Der Verfasser ist der Ansicht, daß der Gesamtkohlenstoffgehalt eines Sedimentes keinen echten Anhaltspunkt für die Reduktionskapazität in den Lösungen geben kann. Der Kohlenstoffgehalt ist abhängig sowohl von der Sedimentationsgeschwindigkeit der organischen Substanz wie auch der Fremdstoffe. Nun ist gerade in tiefen Meeresteilen die Sedimentationsgeschwindigkeit sehr gering, auf der anderen Seite besitzt aber die salinare Sedimentation (abgesehen von Katastrophenereignissen) wohl die größte bekannte Sedimentationsgeschwindigkeit. Es ist daher durchaus nicht unmöglich, daß selbst der geringe Gesamtkohlenstoffgehalt, der über die gesamte Salzmächtigkeit berechnet ist, der gleichen Menge orga-

nischer Substanz entspricht, wie sie in einem gleichaltrigen Sapropelsediment enthalten ist.

Bei der bisherigen Betrachtung blieb die zersetzte Menge organischer Substanz völlig außer Betracht, die aber letztlich für die Sulfatreduktion verantwortlich ist. Es ist nicht auszuschließen, daß die restliche Menge an organischer Substanz in keinem direkten Verhältnis zur zersetzten Substanzmenge steht.

Weiterhin wäre zu beachten, ob nicht auch die Sulfatkonzentration selbst, die ja bei der Eindunstung weitaus höher liegt als im normalen Meerwasser, bei dieser Frage eine Rolle spielen kann.

O. BRAITSCH (1962) erwähnt, daß nach Untersuchungen von B.A. SKOPINZEV u. Mitarb. im Schwarzen Meer noch 97 % des ursprünglichen Sulfatgehaltes erhalten seien, die Sulfatreduktion also unbedeutend sei. Dem Verfasser ist nicht bekannt, welchen Chlorgehalt die Zuflüsse des Schwarzen Meeres aufweisen. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei diesen höhere Sulfatgehalte vorliegen können, sodaß der Sulfatgehalt des Schwarzen Meeres ohne Sulfatreduktion eventuell höher liegen könnte als im normalen Meerwasser. Die bei O. BRAITSCH (1962) wiedergegebene Zahl dürfte sich aber wohl auf normales Meerwasser beziehen. Es darf dabei erwähnt werden, daß im Kaspischen Meer die Sulfatkonzentration weitaus höher liegt als in normalem Meerwasser (Analysen bei F. LOTZE 1937). Das Verhältnis von Sulfat zu Chlorid beträgt dort 1:1,75 gegenüber 1:7,25 im normalen Meerwasser. Es ist zumindest wahrscheinlich, daß auch das Schwarze Meer in geringerem Maße eine ähnliche Erscheinung zeigt, die zu einer Verschleierung der tatsächlichen Sulfatreduktion führen kann.

Es besteht weiter die Möglichkeit, daß durch den Zufluß vom Festland und den beständigen Abfluß ins Mittelmeer teilweise reduzierte Sulfatlösungen antransportiert und durch frische Lösungen ersetzt werden, was auch zu einer Unterbewertung der Sulfatreduktion führt.

Da das bei der bakteriellen Sulfatreduktion entstehende H_2S in die Atmosphäre entweicht, wirkt das System alkalisch reagieren. Mineralien, die auf eine Bildung unter stark alkalischen Bedingungen hinweisen (Brucit bei einem p_H größer als 9 nach O. MICHAELSOH 1962) fehlen. Daraus folgert O. MICHAELSOH (1962) auf die Unmöglichkeit einer stärkeren Sulfatreduktion, da er als Ladungsausgleich nur das Auftreten von OH^- annimmt.

Der Verfasser möchte darauf hinweisen, daß bei der Oxydation organischer Substanz neben H_2O auch CO_2 entstehen kann. Durch die Bildung von HCO_3^-- und CO_3^{--}-Ionen werden H^+ - Ionen frei, die höhere p_H- Werte unmöglich machen, da mit dem p_H - Wert das Gleichgewicht zugunsten der völlig dissoziierten Kohlensäure verschoben wird. Die entstehenden CO_3^{--}-Ionen können aber sofort durch die Bildung von Calcit verbraucht werden, sodaß das ganze System letztlich einen Puffer darstellt, in dem hohe p_H - Werte nicht erreicht werden können.

Als Beispiel sei der einfache Fall der Oxydation eines 6er-Zuckers gegeben. Die Vorgänge lassen sich dabei in der folgenden Bruttoformel zusammenfassen:

$$C_6H_{12}O_6 + 3\ SO_4^{--} = 3\ H_2S + 6\ HCO_3^-$$

Bei diesem einfachen Beispiel reicht sogar schon die erste Azidität der Kohlensäure dazu aus, einen vollständigen Ladungsausgleich zu erzielen.

Nicht in allen Fällen ist das Ergebnis so günstig. Dieses ist abhängig vom Kohlenstoffgehalt und dem vorherigen Oxydationsgrad der zersetzten organischen Substanz. Es kann jedoch dann auch mit einer Betätigung der zweiten Azidität der Kohlensäure gerechnet werden. Es ist nicht notwendig, daß der Ladungsausgleich vollständig an Ort und Stelle erfolgt. Vielmehr ist es gerade das durch die Sulfatreduktion geschaffene basische Milieu, das in den Küstengebieten die Absättigung der zweiten Azidität der Kohlensäure aus den Zuflüssen ermöglicht, wodurch auch wieder der Ladungsausgleich hergestellt wird.

Rechnerisch läßt sich die Sulfatreduktion einfach durch eine Erniedrigung der Ausgangssulfatkonzentration

behandeln.Schon aus dem Ansatz ist ersichtlich,daß die Sulfatreduktion keinen direkten Einfluß auf die Menge des ausgeschiedenen Gipses besitzt,da diese durch den kleineren Partner,nämlich die Ca-Menge bestimmt wird. Eine indirekte Verringerung ist jedoch möglich,wenn durch den Einfluß der Sulfatreduktion mehr Calcit ausgeschieden wird als bei der Eindunstung von normalem Meerwasser.

Wie die Kurven (Abb.5 und 6) zeigen,bewirkt die Sulfatreduktion vor allem eine Verschiebung des Ausscheidungsbeginns gegen höhere Konzentrationswerte und zwar im praktisch gleichem Maße für Gips und Coelestin.Mit dieser Verschiebung ändern sich zwangsläufig die pro verdunstende Wassermenge ausfallenden Mengen zu größeren Werten.Das Verhältnis von Gipsausscheidung zur Coelestinausscheidung wird dabei nicht verändert.

Für den Beginn der Gipsausscheidung bei n = 1,6 ist die Auswirkung der Sulfatreduktion bedeutend stärker als bei n = 3,35.

Es erscheint dem Verfasser bedeutsam,daß sich durch die Sulfatreduktion der Beginn der Coelestinausscheidung (besonders stark für den Fall des normalen Ausscheidungsbeginns des Gipses bei n = 1,6) bis in den Bereich der Steinsalzausscheidung verschieben lässt. Er darf daran erinnern,daß im Falle der Gipsausscheidung aus unverändertem Meerwasser sich immer auch eine Coelestinausscheidung vor Beginn der Steinsalzausscheidung nachweisen lassen muß.In der Natur ist dies keineswegs immer oder in dem Maße der Fall,wie es mengenmäßig zu erwarten wäre.Die Sulfatreduktion ist die einzige,dem Verfasser bekannte Möglichkeit zur Erklärung dieser Erscheinung,wenn man nicht kleinere Sr-Konzentrationen,als heute im Meerwasser vorliegen,ansetzen will oder die von GERMAN MÜLLER (1962) ermittelten Löslichkeitswerte als bedeutend zu gering ansieht (diese müssten um etwa dreimal so hoch liegen,um den gleichen Effekt zu ergeben).

Durch die Verschiebung der Gips- und Coelestinausschei-

dung gegen höhere Konzentrationswerte müssen in der Steinsalz- und Kalisalzausscheidung höhere Ca-Sulfat- und Chloridgehalte als bei Eindunstung von unveränderten Meerwasser erscheinen. In der Staßfurt-Serie ist dies durchaus der Fall. Die Bildung von Polyhalit könnte sich darauf zurückführen lassen. Es ist sogar denkbar, daß eine sehr intensive Sulfatreduktion bis zu $CaCl_2$-Laugen im Endstadium der Eindunstung führen könnte. Bei der fehlenden Sulfatkomponente müßten diese einen hohen Sr-Gehalt aufweisen. Tatsächlich findet sich in den aus dem Zechstein beschriebenen $CaCl_2$-Laugen meist auch ein hoher Sr-Gehalt.

Der Verfasser hat die Berechnungen durchgeführt bis zu einer Sulfatreduktion von 60 %. Es ist nicht zu entscheiden, ob diese Möglichkeit tatsächlich in der Natur gegeben ist. Es muß auch in Betracht gezogen werden, daß sulfatreiche Festlandszuflüsse die Auswirkungen der Sulfatreduktion wieder ausgleichen oder vermindern können. Vor allem müssen in dieser Frage groß- und kleinräumiges Geschehen streng getrennt werden. Wenn auch in einem großräumigen Ausscheidungsbereich die Sulfatreduktion gering sein kann, kann sie doch in einem Teilbereich, etwa am direkten Kontakt der Meerwasserlösung mit dem organischen Sediment nahezu vollständig sein. Die jeweiligen Ausscheidungen richten sich dann nach den lokalen Verhältnissen. So gesehen, sieht der Verfasser die berechnete Sulfatreduktion von 60 % durchaus als real an.

d. <u>Zufuhr von Bikarbonatlösungen</u>

Unter diesen Punkt fallen zwei verschiedene Vorgänge. Zunächst einmal handelt es sich um Festlandszuflüsse, bei denen ein deutliches Überwiegen der Hydrogenkarbonat-Ionen gegenüber Sulfationen vorliegt. Diesem Vorgang kommt die Entstehung von CO_2 bei der bakteriellen Sulfatreduktion in der Wirkung völlig gleich. Da diese mit der Sulfatreduktion gekoppelt ist, wird sie später getrennt behandelt. Da beide zu gleichen Erscheinungen führen, ist im Sediment eine Entscheidung über die Her-

kunft der Karbonationen nicht möglich.

Die rechnerische Behandlung der Zufuhr von bikarbonatischen Lösungen ist ebenfalls einfach. Nach den bei der Karbonatausscheidung gemachten Ausführungen ist, vor allem bei schwach alkalischen Bedingungen und hohen Ca-Konzentrationen damit zu rechnen, daß zur Bildung von Calcit mehr als 50 % der ursprünglich in Lösung befindlichen Karbonatmengen verbraucht werden, sodaß nicht nur die in den zugeführten Lösungen befindlichen Ca-Mengen sondern auch noch Ca aus dem Meerwasserbestand ausgefällt wird. Zur Berechnung wird daher die für die Gipsausscheidung zur Verfügung stehende Ca-Menge verringert.

Die Ergebnisse (Abb. 7 und 8) ähneln in einem Punkte denen der Sulfatreduktion. Es verschieben sich nämlich die Konzentrationen der beginnenden Gipsausscheidung zu höheren Werten und zwar im gleichen Maße und mit den gleichen Unterschieden wie bei der Sulfatreduktion. Gleichzeitig vermindert sich jedoch die ausfallende Gipsmenge, sodaß sich bei höheren Konzentrationen keine Vergrößerung der Gipsausscheidung bemerkbar macht.

Durch den späteren Ausscheidungsbeginn des Gipses erhöht sich die Sulfatkonzentration in der Lösung, sodaß die Coelestinausscheidung früher einsetzt. Dieser Effekt ist jedoch gering gegenüber der Verschiebung des Ausscheidungsbeginns beim Gips. Für den Fall des normalen Ausscheidungsbeginns bei n = 3,35 ist er ganz unbedeutend.

Besonders interessiert der Fall, in dem die Coelestinausscheidung schon vor der Gipsausscheidung einsetzt, da dies die Voraussetzung zur Bildung reiner Coelestingesteine ist. Beim Ansatz des unbeeinflußten Ausscheidungsbeginns von n = 1,6 ist eine Verringerung der Ca-Menge durch Ausfällung als Calcit um 80 % notwendig. Für den Fall n = 3,35 reicht schon eine Verringerung um rund 35 %. Für die Coelestinbildung ist also der zweite Fall bedeutend günstiger. Es ist aber zu bedenken, daß in diesem Falle schon ohne Veränderung der Lösung

ABB. 7

VERÄNDERUNG VON GIPS-UND COELESTINAUSSCHEIDUNG DURCH EINE VERRINGERUNG DER Ca-MENGEN FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 1{,}6$

I OHNE VERRINGERUNG DER Ca-MENGE

II VERRINGERUNG VON 20%

III " " 40%

IV " " 60%

V " " 80%

VI " " 90%

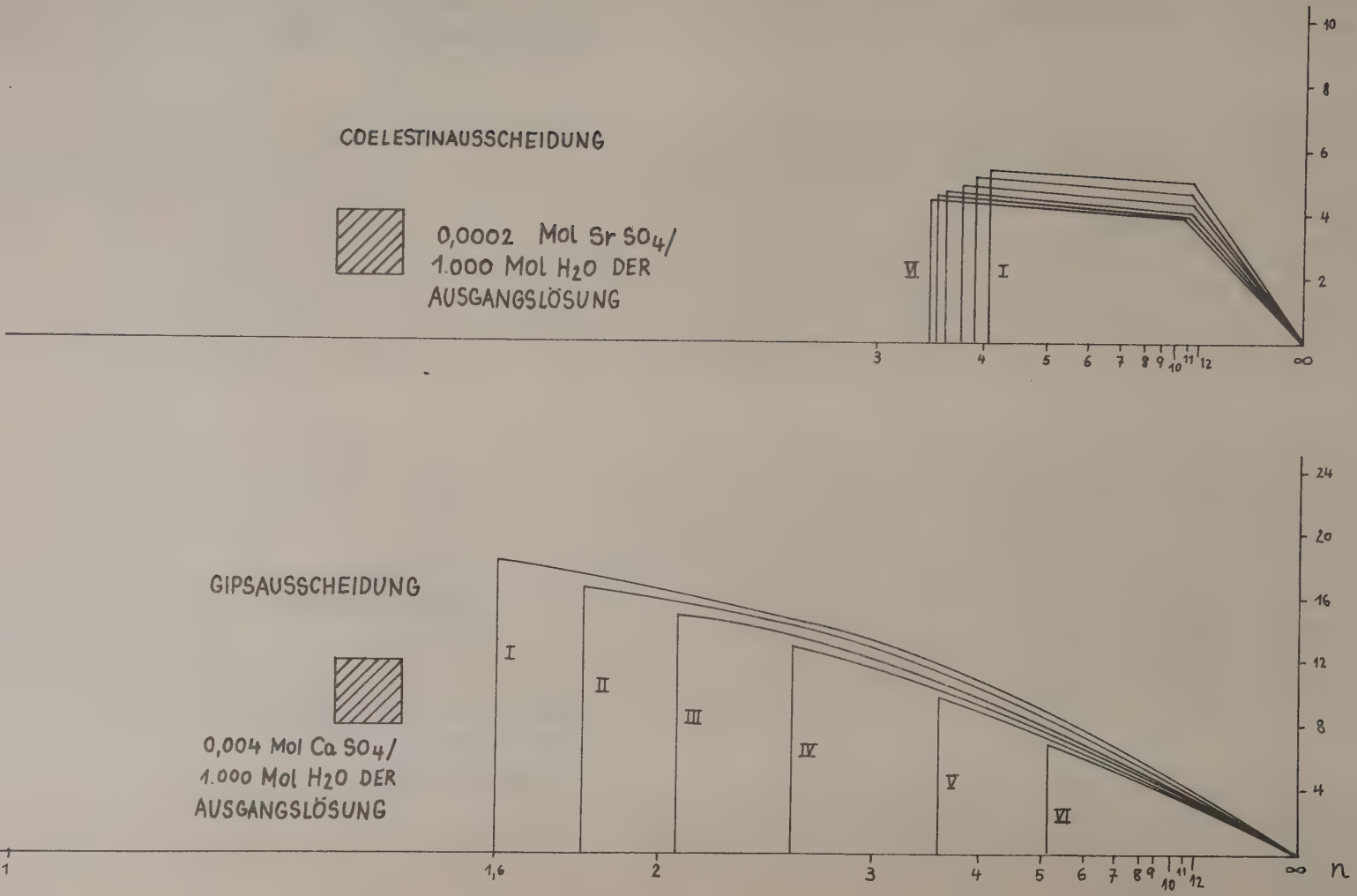
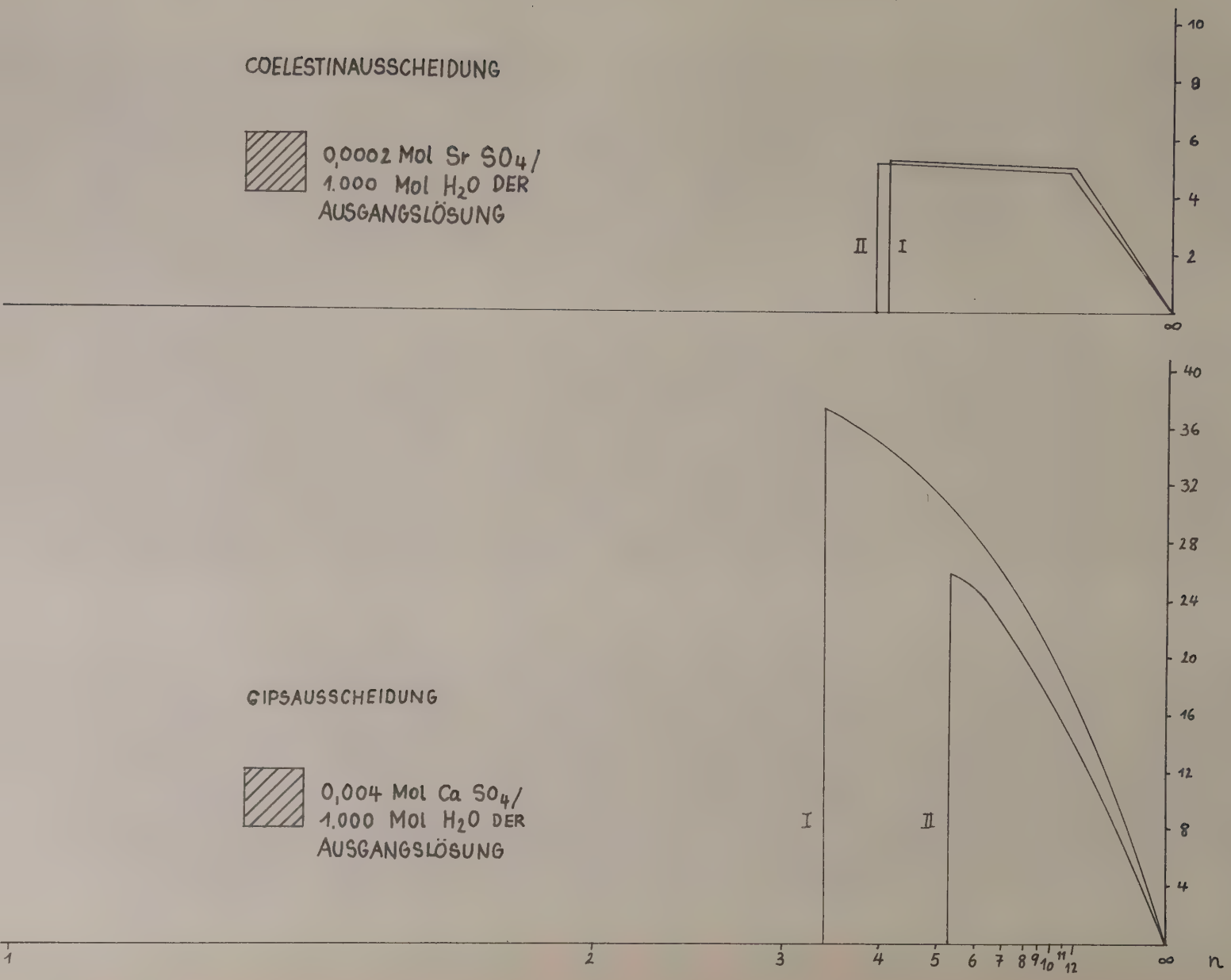


ABB. 8



VERÄNDERUNG VON GIPS-UND COELESTINAUSSCHEIDUNG DURCH EINE VERRINGERUNG DER Ca-MENGEN FÜR BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 3{,}35$

I OHNE VERRINGERUNG DER Ca-MENGE
II VERRINGERUNG VON 60%

nach Ausfallen von 25 % der Gipsenge hohe q-Werte zu erwarten wären.Die mögliche Veränderung durch Karbonatlösungen,die in kleinerem Umfange bedeutend häufiger anzunehmen sind als es den bekannten Coelestinvorkommen entspricht,würde diese Erscheinung noch verstärken,sodaß weitaus der größte Teil der Ca-Sulfatgesteine hohe q-Werte aufweisen müßte.Die meisten Ca-Sulfatablagerungen stehen damit im Widerspruch.Als Beispiel darf das Pariser Becken erwähnt werden,wo zwar durchaus stärkere Lagen mit hohem q-Wert vorkommen,jedoch weitaus der größte Teil der Ablagerungen niedrigen q-Werten entspricht.

Im Falle des normalen Ausscheidungsbeginns bei n = 1,6 müssen für das Auftreten von Coelestinsedimenten schon sehr spezielle Bedingungen auftreten.Dem entspricht, daß die größeren Coelestinvorkommen immer auf einen engbegrenzten Raum festgelegt sind.Wie das Beispiel von Hemmelte-West zeigt,müssen dabei wahrscheinlich ein gerichteter und anhaltender Zustrom von bikarbonatischen Lösungen mit einer speziellen paläogeographischen Lage, die eine entsprechende Vermischung und besonders starke Eindunstung zuläßt,zusammenfallen.Eine wichtige Rolle kann dabei noch die Sulfatreduktion spielen,indem sie einerseits eine hohe Sr-Konzentration bewirkt, vor allem aber durch ein basisches Milieu die Voraussetzung für eine fast 100 %ige Absättigung der zweiten Azidität der Kohlensäure und damit zur annähernd völligen Entfernung der Ca-Ionen als Calcit aus dem Meerwasser schafft.

Bezeichnend ist jedenfalls für die Coelestinvorkommen die Verbindung von Coelestin mit größeren Mengen Calcit.In Hemmelte-West wechseln diese nach GERMAN MÜLLER (1962) in jedem beliebigen Verhältnis miteinander.

Viel häufiger als die Bildung reiner Coelestingesteine ist wohl der Fall anzunehmen,daß durch die Einwirkung bikarbonatischer Zuflüsse eine Coelestinausscheidung wesentlich früher als normal zusammen mit Gips erscheint. Charakteristisch dafür ist die direkte oder indirekte

Nachbarschaft von Calcit (unter Umständen auch von Dolomit, der aus Calcit hervorgegangen sein kann).

e. Zufuhr von Sulfatlösungen mit Sulfat im Überschuß gegen Ca

Die Zufuhr von solchen Lösungen aus Trockengebieten ist bekannt. Die Berechnung ergibt sich aus der Vergrößerung der Ausgangskonzentration an Sulfat-Ionen. Berechnet wird damit nur der über den äquivalenten Ca-Gehalt hinausgehende Sulfatgehalt.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, was für sämtliche Zuflüsse gilt, daß diese rechnerisch ohne den Wassergehalt der Lösung betrachtet werden. Der tatsächliche Eindunstungsvorgang entspricht bis zum Erreichen der ersten Ausscheidung nicht den durch die Abszisse gegebenen Wassermengen, sondern ist größer. Die Abszissenlänge gibt lediglich die Verhältnisse für das ursprüngliche Meerwasser an, auf die allein ein Bezug von Interesse ist.

Im Prinzip stellt die Zufuhr von Sulfat-Ionen das Gegenteil der Sulfatreduktion dar. Das berechnete Beispiel ist auch in der gleichen Abbildung (Abb. 5, Kurve V) wie die Sulfatreduktion dargestellt. Sowohl Gips- wie auch Coelestin-Ausscheidung werden gegen kleinere n-Werte verschoben, ohne daß sich am Verhältnis beider zueinander etwas ändert.

Das alleinige Auftreten dieser Möglichkeit in der Natur ist unwahrscheinlich. Im Normalfalle wird immer damit zu rechnen sein, daß gleichzeitig mit den Sulfationen auch Ca-Ionen geliefert werden.

Der Zufuhr von Sulfationen würde es gleichkommen, wenn örtlich von anderer Stelle angelieferte H_2S-Mengen oxydiert würden.

f. Zufuhr von Ca-Sulfatlösungen

Dieser Fall kann in der Natur durchaus auftreten, vor allem wenn ältere Gipsablagerungen der Abtragung verfallen (diese Möglichkeit war vielleicht im Zechstein 3 gegeben). Aber auch normale Zuflüsse aus ariden Gebie-

ten können in ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger dieser Annahme entsprechen.

Der Kurvenverlauf entspricht genau dem normalen Kurvenverlauf. Es wird lediglich je nach der zugeführten Menge die Kurve gegen niedrigere x-Werte verlängert (auf eine Darstellung wurde verzichtet). Jede entsprechende Zufuhr führt also zu einem früheren Beginn der Gipsausscheidung (im Bezug auf die Meerwasserlösung). Damit kann der isomorphe Ersatz kleinere Werte annehmen. Vor allem ergibt sich bei der Betrachtung der gesamten Gipsausscheidung ein weiteres Überwiegen der coelestinfreien Gipsmengen gegenüber den coelestinhaltigen, da die Coelestinausscheidung keine Veränderung erfährt.

g. Kombinationen

In größeren Becken, wie etwa dem deutschen Zechsteinbecken, ist mit Sicherheit mit Kombinationen der angeführten Möglichkeiten je nach den speziellen örtlichen Gegebenheiten zu rechnen. Die Zusammenfassung der gegebenen Möglichkeiten übersteigt den Rahmen dieser Arbeit und ist im Einzelnen auch nur interessant, wenn Anhaltspunkte für die stattgefundenen Einflüsse vorliegen.

Berechnungen wurden nur durchgeführt für das Zusammenwirken von Sulfatreduktion und Entzug von Ca aus dem Meerwasserbestand durch Ausfällung als Calcit. Dies trifft einmal zu für den Ort der Sulfatreduktion, wo das Maß der Sulfatreduktion auch das Maß des Ca-Entzugs bestimmt. Ein zweites Zusammentreffen ist in Küstengebieten mit bikarbonathaltigen Festlandszuflüssen anzunehmen. Hier steht das Maß der Sulfatreduktion praktisch fest, während der Ca-Entzug je nach den Einflüssen variabel ist.

Für den ersten Fall wurden die Verhältnisse für die beiden Ausgangswerte von n = 1,6 und n = 3,35 berechnet. Zugrundegelegt wurde eine Veränderung der Ausgangskonzentrationen an Ca- und SO_4-Ionen um jeweils den gleichen Prozentwert. Dies ist eine willkürliche Annahme, da das Verhältnis der beiden Geschehen zueinander wahr-

scheinlich ein anderes ist.Die Entwicklungstendenz, nämlich die gegenseitige Abhängigkeit in der Größe der Erscheinung,wird dadurch aber richtig gezeigt.

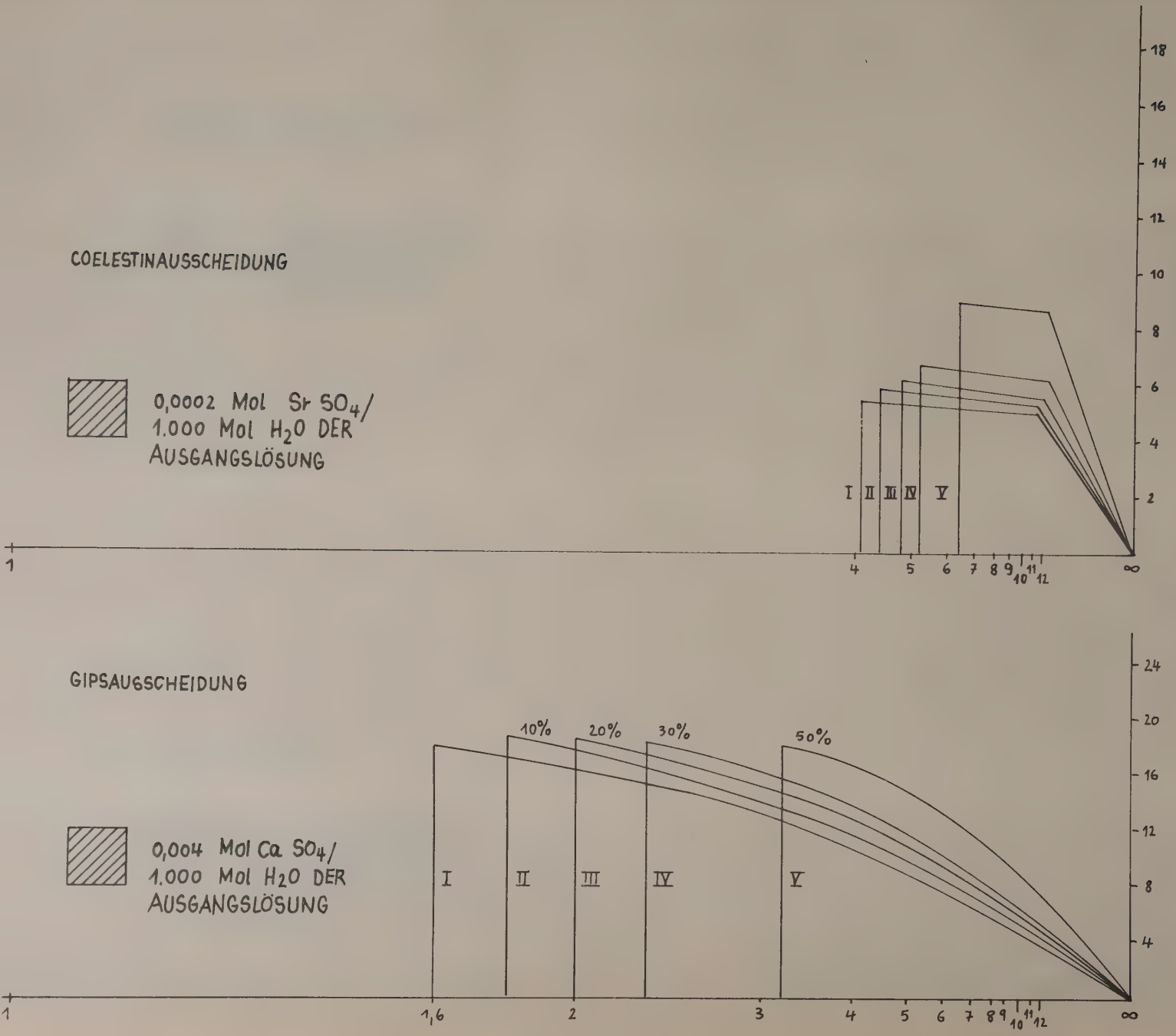
Für den Beginn der Gipsausscheidung addieren sich die Wirkungen der beiden Erscheinungen (Abb.9 und 10),sodaß dieser sehr stark gegen hohe Konzentrationswerte verschoben wird.Gleichzeitig verringern sich auch die ausgeschiedenen Mengen.Trotzdem zeigt sich aber noch ein Ansteigen der ausgeschiedenen Gipsmengen bei höheren Konzentrationen,wie es für die Sulfatreduktion allein gesehen auch der Fall war.

Für die Coelestinausscheidung stehen sich die Auswirkungen der beiden Faktoren entgegen.Die Sulfatreduktion führt zu einer starken Verschiebung des Ausscheidungsbeginns zu hohen Konzentrationswerten,während die Verringerung der Gipsausscheidung durch die nicht gebundenen Sulfatmengen einen schwächeren gegenteiligen Einfluß geltend macht.Für eine Coelestinausscheidung vor dem Beginn der Gipsausscheidung ergibt sich gegenüber dem Normalfall keine Veränderung.Sie ist allein vom Maß der Verringerung der Ca-Menge durch die Calcitausscheidung abhängig.

Für den vom Verfasser bevorzugten Fall des Beginns der Gipsausscheidung in unverändertem Meerwasser bei n = 1,6 wird bei Vorliegen von Sulfatreduktion und damit gekoppelter Calcitausscheidung ohne weitere Zufuhr von bikarbonatischen Lösungen eine Coelestinausscheidung ohne gleichzeitige Gipsausscheidung nicht möglich sein, da eine derartige Intensität der beiden Erscheinungen im geologischen Rahmen kaum glaubhaft erscheint.Reine Coelestingesteine werden daher in küstenferneren Beckenteilen nicht zu erwarten sein.

Der Verfasser darf noch anfügen,daß grundsätzlich auf Grund der geringen Löslichkeitsprodukte der Ca-Sulfate die Sulfatreduktion praktisch allein auf Kosten der K- und Mg-Sulfate erfolgt.Gemildert wird dieser Effekt durch die Verringerung der Ca-Sulfatausscheidung infol-

ABB. 9



VERÄNDERUNG VON GIPS- UND COELESTINAUSSCHEIDUNG DURCH GLEICHZEITIGE SULFATREDUKTION U. VERRINGERUNG DER Ca-MENGEN FÜR DEN BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 1{,}6$

I OHNE VERÄNDERUNG

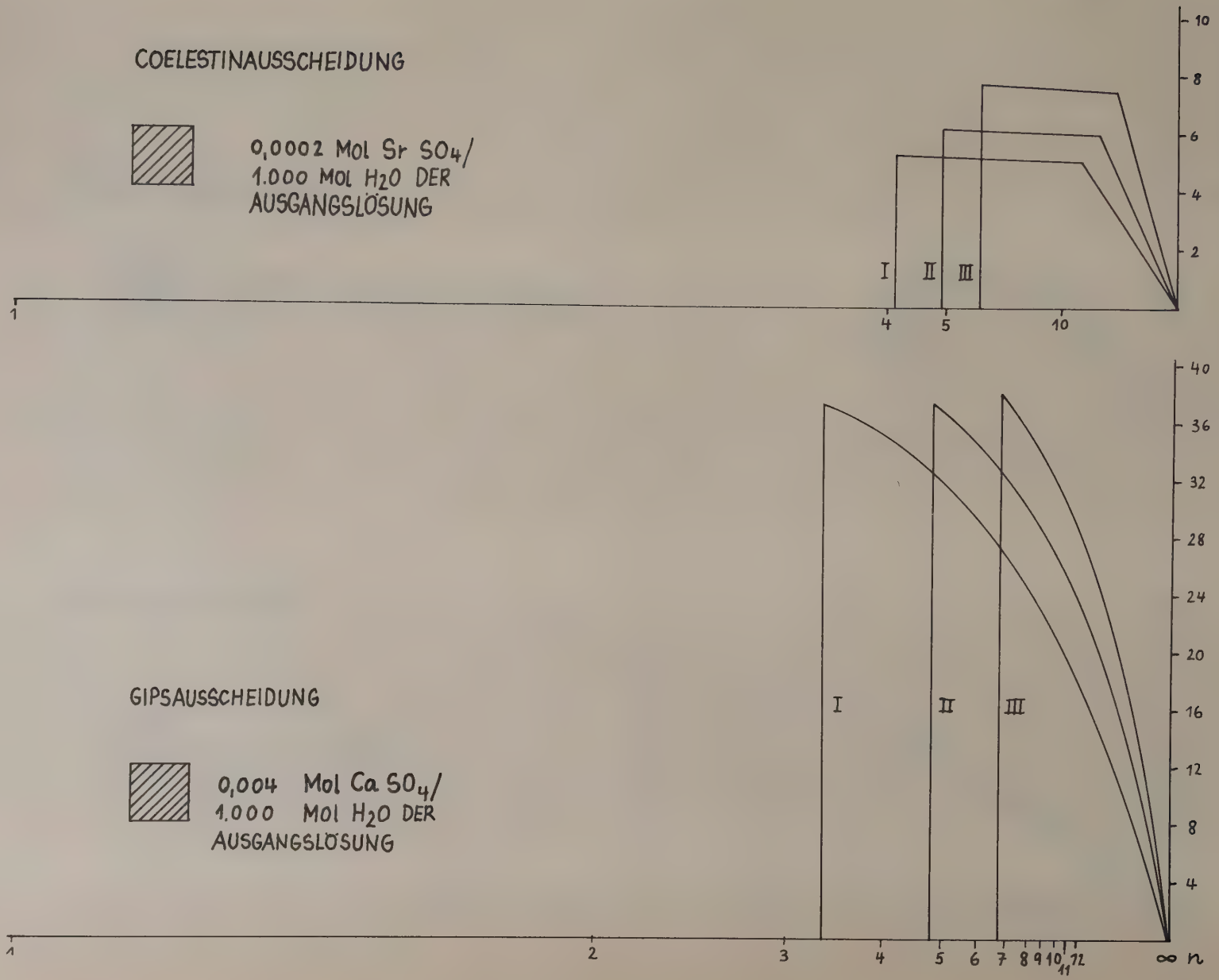
II SULFATREDUKTION UND VERRINGERUNG DER Ca-MENGE VON JE 10%

III " " " VON JE 20%

IV " " " VON JE 30%

V " " " VON JE 50%

ABB. 10



VERÄNDERUNG VON GIPS- UND COELESTINAUSSCHEIDUNG DURCH GLEICHZEITIGE SULFATREDUKTION U. VERRINGERUNG DER Ca- MENGEN FÜR DEN BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 3{,}35$

I OHNE VERÄNDERUNG

II SULFATREDUKTION U. VERRINGERUNG DER Ca- MENGE VON JE 30%

III " " VON JE 50%

ABB. 11

VERÄNDERUNG VON GIPS- UND COELESTINAUSSCHEIDUNG DURCH GLEICHZEITIGE SULFATREDUKTION VON JEWEILS 30% UND VERÄNDERUNG DER Ca-MENGEN FÜR DEN BEGINN DER GIPSAUSSCHEIDUNG BEI $n = 1{,}6$

I OHNE JEDE VERÄNDERUNG

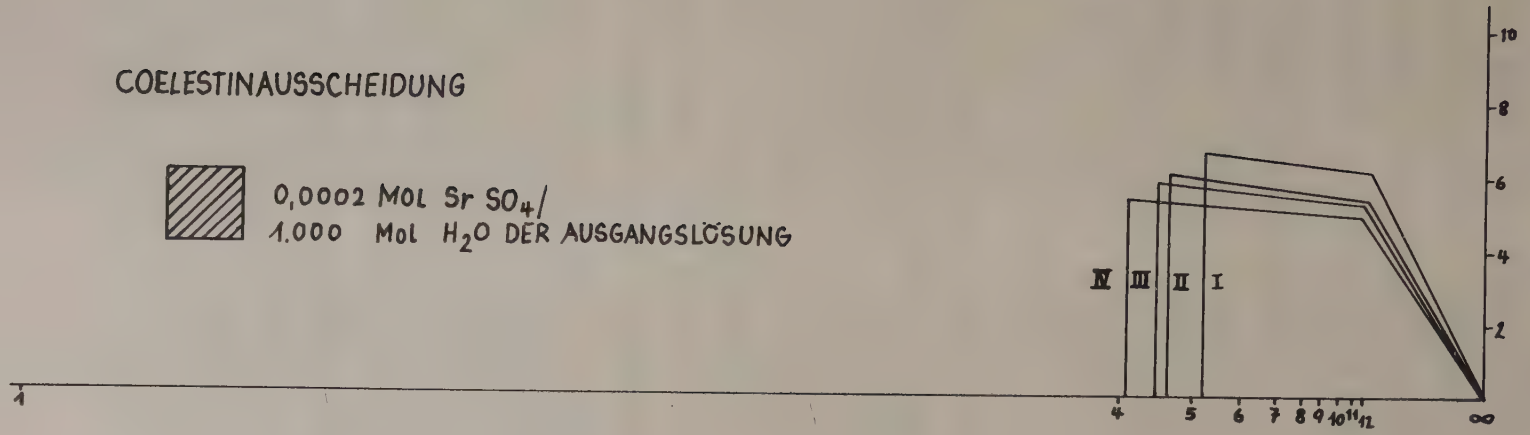
II VERRINGERUNG DER Ca-MENGE VON 30%

III " " " " VON 60%

IV " " " " VON 80%

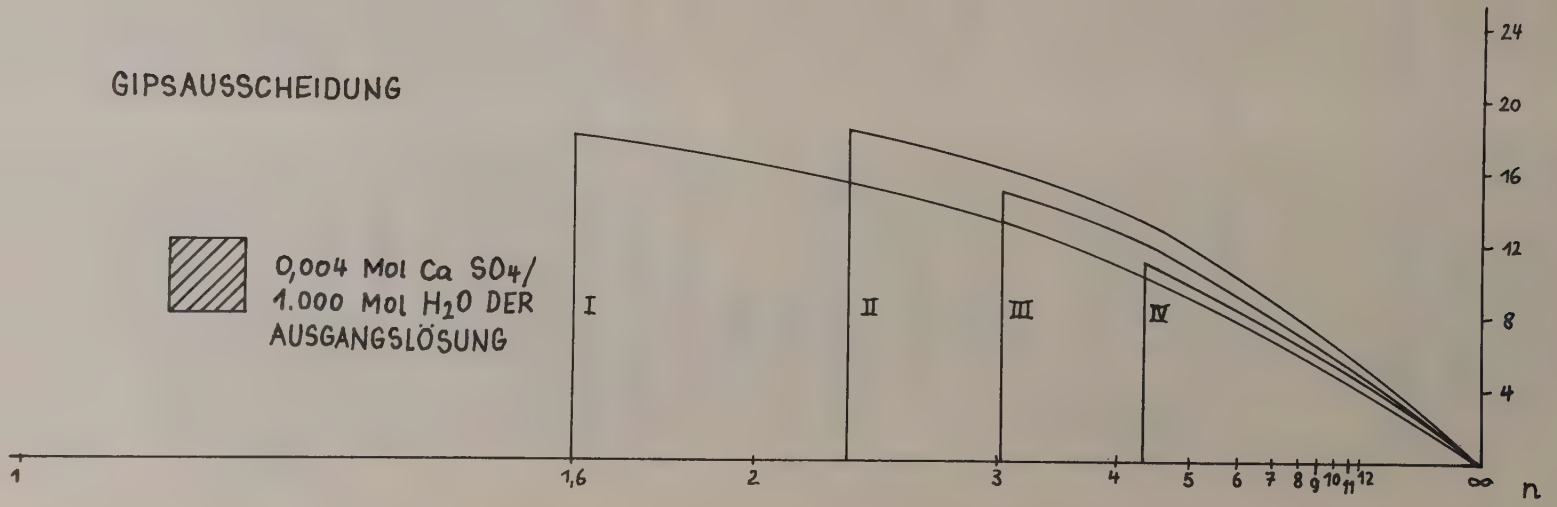
COELESTINAUSSCHEIDUNG

0,0002 Mol $SrSO_4$/
1.000 Mol H_2O DER AUSGANGSLÖSUNG



GIPSAUSSCHEIDUNG

0,004 Mol $CaSO_4$/
1.000 Mol H_2O DER
AUSGANGSLÖSUNG



ge des Entzuges von Ca durch die Calcitausscheidung.

Für den in Küstengebieten anzunehmenden Fall wurden als Ausgangskonzentrationen eine Sulfatreduktion von 30 % und verschiedene Veränderungen der Ca-Konzentration angenommen. Wie schon erwähnt, ist die Möglichkeit einer Coelestinausscheidung vor der Gipsausscheidung nur von dem Ausmaß des Ca-Entzuges abhängig und liegt auch hier bei dem berechneten Fall für n = 1,6 bei 80 % (Abb. 11). Die Sulfatreduktion bewirkt lediglich wieder eine Verschiebung der ausfallenden Gipsmengen zu höheren n-Werten. Wichtig ist allerdings wohl der indirekte Einfluß der Sulfatreduktion über das dadurch geschaffene basische Milieu.

h. Strontianitausscheidung

In reinem Wasser beträgt das Löslichkeitsprodukt von Sr-karbonat $10^{-9,16}$ Mol/l (entnommen aus H. HARDER 1964). Nach H. WATTENBERG und E. TIMMERMANN (zitiert bei H. HARDER 1964) erfährt dieses in Meerwasser eine Steigerung "über das tausendfache".

Dies ist ein sehr hoher Wert. Beim Coelestin ergibt sich maximal in NaCl-Lösungen nach den Bestimmungen von H. BUDSZINSKI eine Erhöhung des Ionenprodukts um etwa das 40-fache. Der Verfasser möchte daher den oben angegebenen Wert als zu hoch betrachten und darauf verweisen, daß die Bestimmungen von A. VIRCK und GERMAN MÜLLER (1962) für die Löslichkeit von Coelestin in NaCl-Lösungen auch zu überhöhten Werten geführt haben.

Um eine Abschätzung der Möglichkeit einer Strontianitbildung zu erhalten, wurden unter Benutzung der Sr-Konzentrationen im Meerwasser die notwendigen CO_3^{--}-Konzentrationen berechnet und zwar für die Löslichkeitsprodukte von 10^{-6} und 10^{-7} (Mol/l). Im Gegensatz zu allen sonstigen Konzentrationsangaben in dieser Arbeit werden in diesem Kapitek die Angaben nicht in Mol/1.000 Mol H_2O = Mol/18.000 g H_2O sondern in Mol/l = Mol/1.000 g H_2O gemacht. Die aus vorhergehenden Rechnungen stammenden Werte wurden entsprechend umgerechnet.

n	(Sr^{++})	(CO_3^{--}) L = 10^{-6}	(CO_3^{--}) L = 10^{-7}
1	$1{,}1 \times 10^{-4}$	$9{,}1 \times 10^{-3}$	$9{,}1 \times 10^{-4}$
2	2,2	4,5	4,5
3	3,3	3,0	3,0
4	4,4	2,3	2,3
5	5,5	1,8	1,8
6	6,7	1,5	1,5
7	7,8	1,3	1,3
8	8,9	1,1	1,1
9	10	1,0	1,0
10	11	0,9	0,9

Aus den bisherigen Berechnungen ist jedoch nicht die CO_3^{--}-Konzentration sondern lediglich die HCO_3^- - Konzentration bekannt. Es muß daher die Konstante des Gleichgewichts

$$CO_3^{--} + H^+ = HCO_3^- \quad \text{ermittelt werden.}$$

$$\frac{(H^+)(CO_3^{--})}{(HCO_3^-)} = k \qquad \frac{(CO_3^{--})}{(HCO_3^-)} = \frac{k}{(H^+)}$$

In reinem Wasser ist das Löslichkeitsprodukt des Calcits $10^{-8{,}33}$ (entnommen aus H.HARDER 1964). In NaCl-Lösungen erfährt es nach diesem eine geringe Steigerung, sodaß hier mit dem Wert 10^{-8} gearbeitet wird. Aus dem angeführten Löslichkeitsprodukt ergibt sich:

$$(Ca^{++}) = \frac{10^{-8}}{(CO_3^{--})}$$

Aus den Anfangswerten der Meerwasserkonzentration war errechnet worden:

$$(Ca^{++})(HCO_3^-) = 0{,}007998/18^2 = 2{,}5 \times 10^{-5}$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{10^{-8}(HCO_3^-)}{(CO_3^{--})} = 2{,}5 \times 10^{-5} \text{ bzw. } \frac{(CO_3^{--})}{(HCO_3^-)} = 4 \times 10^{-4}$$

Es ist also $\frac{k}{(H^+)} = 4 \times 10^{-4}$ und da im Ausgangsstadium ein neutrales Medium anzunehmen ist

$$k = 4 \times 10^{-4} \times 10^{-7} = 4 \times 10^{-11}$$

Die CO_3^{--}-Konzentration ergibt sich endlich aus:

$$(CO_3^{--}) = \frac{(HCO_3^-) \times 4 \times 10^{-11})}{(H^+)}$$

Nach den Berechnungen der Karbonatausscheidung ergaben sich HCO_3^- - Konzentrationen von 0,0300/18 - 0,0682/18 bei einem Beginn der Gipsausscheidung bei n = 1,6 und Werte von 0,0143/18 - 0,0430/18 bei einem Beginn von n = 3,35. Daraus ergeben sich folgende CO_3^{--}-Konzentrationen:

p_H	n = 1,6	n = 3,35
7	$6,7x10^{-7} - 1,5x10^{-6}$	$3,1x10^{-7} - 9,6x10^{-7}$
8	$6,7x10^{-6} - 1,5x10^{-5}$	$3,1x10^{-6} - 9,6x10^{-6}$
9	$6,7x10^{-5} - 1,5x10^{-4}$	$3,1x10^{-5} - 9,6x10^{-5}$

In den Ergebnissen zeigt sich ein sehr deutlicher Unterschied zwischen den beiden Fällen. Für den normalen Ausscheidungsbeginn des Gipses bei n = 3,35 ist gerade noch bei der Konzentration n = 10, dem größeren Löslichkeitsprodukt des Strontianits, einem p_H von 9 und der Annahme, daß noch keine Coelestinausscheidung eingetreten ist, eine Strontianitausscheidung zu erhalten. Für den Fall n = 1,6 liegen die Verhältnisse schon günstiger.

Eine sehr maßgebliche Rolle spielt der p_H - Wert. Unter den angesetzten Bedingungen ist eine Strontianitausscheidung nur zu erhalten, wenn eine starke Sulfatreduktion vorliegt.

Es darf nicht übersehen werden, daß in die Berechnung nur die HCO_3^- - Konzentrationen eingesetzt wurden, die sich aus dem normalen Ausgangsgehalt im Meerwasser ergaben. Wesentlich bessere Ergebnisse werden dort zu erzielen sein, wo zusätzliche Karbonatmengen auftreten, also bei normalem organischen Leben, bikarbonatischen Zuflüssen und vor allem im Bereich der Sulfatreduktion.

In Wässern ohne erhöhten p_H - Wert wird eine Strontianitausscheidung nur in direktem Zusammenhang mit dem tierischen Stoffwechsel, also in "organogenen" Kalken

zu erreichen sein. Ob die bloße Zufuhr bikarbonatischer Lösungen zu den notwendigen Konzentrationen führt, erscheint fraglich.

Bei der Sulfatreduktion darf wahrscheinlich mit p_H - Werten von 8-9 gerechnet werden. Durch die dabei entstehenden CO_2 - Mengen wird sicherlich die CO_3^{--}-Konzentration wesentlich erhöht. Da gleichzeitig auch der Beginn der Coelestinausscheidung gegen hohe n-Werte verschoben wird, ist auch eine hohe Sr-Konzentration möglich. Der Verfasser hält daher in diesem Bereich eine merkliche Strontianitausscheidung für durchaus möglich.

Wenn der durch die Sulfatreduktion bewirkte p_H - Wert sich bis in Küstengewässer erhalten kann, ist dort eventuell auch eine Strontianitausscheidung beim Zusammentreffen hoch konzentrierter Lösungen mit karbonatreichen Zuflüssen möglich.

Die Angabe von H.WITTENBERG und E.TIMMERMANN bezieht sich auf normales Meerwasser. Selbst wenn man damit rechnet, daß der Ausgangswert richtig ist, kann erwartet werden, daß mit steigenden Konzentrationen ähnlich wie bei Gips und Coelestin der Einfluß der Lösungsgenossen sinkt, das heißt das Löslichkeitsprodukt kleiner wird. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit einer Strontianitbildung.

Wegen der sehr mangelhaften Voraussetzungen sieht der Verfasser diese Überschlagsrechnung keineswegs als einen wirklichen Beweis der Strontianitausscheidung an. Es ergibt sich jedoch daraus eine große Wahrscheinlichkeit, daß in organogenen Kalken und im salinaren Bereich bei Sulfatreduktion und höheren Konzentrationen eine Strontianitausscheidung gegeben sein dürfte.

4. Isomorpher Sr-Gehalt und Strontianitgehalt in Sedimenten

Bei der bisherigen Berechnung der Coelestinausscheidung war immer stillschweigend die Voraussetzung gemacht worden, daß die im Meerwasser vorhandene Sr-Menge bis zum Beginn der Coelestinausscheidung erhalten bleibt. Das ist jedoch nicht der Fall. Der isomorphe Sr-Gehalt

in Gips und eine eventuelle Strontianitausscheidung können schon vor der Coelestinausscheidung Sr aus dem Meerwasser entfernen.

Der isomorphe Sr-Einbau ist relativ gering zu achten. Der von CHEMAN MÜLLER (1962) angesetzte Durchschnittswert von 0,227 % der Ca-Sulfate (entsprechend einem q von 7,75) ist sicherlich zu hoch. Der Verfasser möchte eher den halben Betrag ansetzen. Dann würden aus dem Meerwasser bei praktisch vollständigem Ausfallen des Gipses vor Beginn der Coelestinausscheidung rund 17 % der gesamten Sr-Menge entzogen. Für die Coelestinausscheidung bedeutet dies keine große Veränderung. In Verbindung mit anderen angeführten Faktoren kann diese Menge jedoch dazu ausreichen, den Beginn der Coelestinausscheidung gegen höhere Konzentrationen zu verschieben.

Eine große Rolle kann dem isomorphen Einbau dann zufallen, wenn aus der Auflösung älterer Gipslager größere Gipsmengen abgesetzt werden, wobei Voraussetzung ist, daß die Zuflüsse weniger Sr mitbringen als isomorph in den eingebrachten Gipsmengen eingebaut werden kann. Es wäre hier auch wieder an den Hauptanhydrit des Zechsteins 3 zu denken, aus dem dem Verfasser kein höherer q-Wert bekannt ist, der auf einen Coelestingehalt zurückgeführt werden könnte.

Wenn auch zahlenmäßig nicht erfassbar, so erscheint dem Verfasser die möglicherweise als Strontianit ausgeschiedene Sr-Menge wesentlicher. Wer dem Verfasser hinsichtlich der Strontianitausscheidung nicht folgen möchte, kann für einen Teil der angesetzten Strontianitbildung auch den "Sr-Inhalt der organogenen Kalke" setzen. Die in den Kalken gebundenen Sr-Mengen dürfen keineswegs bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden. Durch Festlandszuflüsse kann selbst bei höheren Konzentrationsbedingungen in den Randgebieten und in Nebenmeeren noch organisches Leben existieren, das zu entsprechenden Sr-Gehalten in den Sedimenten führt. Mit einzubeziehen ist in diese Rechnung auch der Sr-Gehalt

der Sedimente vor der eigentlichen salinaren Sedimentation, sofern schon zu diesem Zeitpunkt kein vollständiger Austausch mehr mit dem offenen Meer bestand. Auch diese so festgelegten Sr-Mengen dürften mit verantwortlich dafür sein, daß die Coelestinausscheidung entgegen der Erwartung häufig erst in der Steinsalzausscheidung beginnt.

Für diese Verlagerung der Coelestinausscheidung zu hohen q-Werten in den Sedimenten des Beckeninnern muß auch die Menge an Coelestin selbst in Rechnung gesetzt werden, die in Randgebieten unter dem Einfluß der bikarbonatischen Zuflüsse und stärkerer Verdunstung schon zu einem Zeitpunkt ausfallen können, wo im Becken selbst an eine Coelestinausscheidung noch nicht zu denken ist. Es ist nach der Meinung des Verfassers zu erwarten, daß solche Coelestinkonzentrationen weitaus häufiger sind, als nach den bisherigen Kenntnissen angenommen wird, wenn auch sicherlich meist in viel kleinerem, darum aber verbreiterem Ausmaß als bei den ausgesprochenen Lagerstätten von Hemmelte-West oder Obergembeck. Die eigentlichen Randgebiete der salinaren Becken sind nur sehr mangelhaft bekannt und aufgeschlossen. Salz- und auch Gipsbergbau bewegen sich immer in zentraleren Beckenteilen.

b. Zufuhr von Sr durch Festlandslösungen

Sobald die Einwirkungen von Festlandszuflüssen auf die Meerwasserzusammensetzung und damit auf die Ausscheidung von Gips und Coelestin in Betracht gezogen werden, muß auch berücksichtigt werden, welche Sr-Mengen dem Meerwasser mit den Zuflüssen zugeführt werden. Maßgebend ist dabei nicht die absolute Menge an Sr, sondern das Sr/Ca-Verhältnis in den zugeführten Lösungen.

Angaben über die Sr-Gehalte von Flußwässern sind dem Verfasser nicht bekannt. Da auch keine Anhaltspunkte darüber vorliegen, ob bei der Verwitterung die vorhandenen Sr-Mengen quantitativ gelöst oder Sr-reichere Rückstände gebildet werden können, ist eine sichere Aussage nicht möglich.

Da der q-Wert des Meerwassers mit etwa 20 bedeutend höher liegt als in den ausgeschiedenen Karbonat- und Ca-Sulfatgesteinen,findet im Meerwasser eine Anreicherung des Sr gegenüber Ca statt.Da letztlich der gesamte Inhalt des Meeres aus den Festlandszuflüssen stammt,darf angenommen werden,daß der q-Wert in diesen Zuflüssen sicherlich niedriger ist als im Meerwasser selbst.Nimmt man an,daß die Meerwasserzusammensetzung einschließlich des Sr-Gehalts wenigstens seit dem Zechstein als konstant gelten kann,wozu eine gewisse Berechtigung besteht, so dürften die Festlandszuflüsse durchschnittlich gleichen q-Wert aufweisen wie die hauptsächlichen Meeressedimente,also vorwiegend Karbonatgesteine und untergeordnet Ca-Sulfatgesteine.Für den Einzelfall lassen sich daraus allerdings keine Schlüsse ziehen,da die verschiedenen Zuflüsse,speziell bikarbonatische und sulfatische, sicherlich verschiedene Sr-Gehalte aufweisen.Es lässt sich jedoch sicher annehmen,daß eine merkliche Erhöhung des Sr-Gehaltes in einer Salinarperiode durch Zuflüsse nicht zu erwarten ist.

Als Möglichkeit einer außergewöhnlichen Sr-Zufuhr weist GERMAN MÜLLER (1962) für die salinaren Ablagerungen des Obermalms in Niedersachsen zur Erklärung der seiner Meinung nach zu hohen Sr-Gehalte auf hydrothermale Zufuhr hin."Unmittelbar im Süden des Obermalm-Salinars,in der Münsterländer Bucht,liegt eine ausgesprochene Sr-Provinz mit hydrothermalen Strontianitgängen,die eventuell bereits zur Obermalm-Zeit als Sr-Lieferant in Frage kam "

Diese Strontianitgänge treten in der Oberkreide auf, sind also wesentlich jünger,und sind in dem unterlagernden Karbon nicht nachzuweisen (H.HARDER 1964).Schon im Malm eine Sr-Lieferung aus diesem Gebiet anzunehmen,ist kaum begründet.H.HARDER (1964) macht in seiner Arbeit wahrscheinlich,daß die Sr-Zufuhr der Strontianitgänge durch Steinsalzlösungen erfolgt sein dürfte.Noch wahrscheinlicher als die Herkunft aus dem Zechstein,die H. HARDER (1964) anführt,dürfte danach die Annahme sein, daß diese aus dem Oberen Malm stammen könnten,also ge-

rade der umgekehrte Fall vorliegt,den GERMAN MÜLLER (1962) erwägt.

Nach der Meinung des Verfassers ist es daher berechtigt anzunehmen,daß die Sr-Mengen in den betrachteten Sedimenten fast völlig aus dem Bestand des Meerwassers stammen.Für eine Erhöhung der Sr-Gehalte einer Salinarperiode kommen die Festlandszuflüsse nicht in Betracht. Ihr Sr-Gehalt muß lediglich dort in Betracht gezogen werden,wo aus der Zufuhr von Ca-Sulfatlösungen eine eventuelle Verarmung des Meerwassers in einem abgeschlossenen Becken an Sr in Erwägung gezogen wurde.

V. Die Konzentrationsverhältnisse in eindunstenden Meeresbecken

Da die q-Werte der Gipsablagerungen eine Abhängigkeit von den Konzentrationen der Meerwasserlösungen zeigen, ist es auch von Interesse, die Abhängigkeit der Konzentrationswerte von der jeweiligen Lage im Becken zu erörtern.

Von der Eintrittsstelle des Meerwassers in das Becken beginnt, durch die Verdunstung bedingt, eine allmähliche Konzentrierung der Lösungen an der Oberfläche, die ihren Höhepunkt an der Stelle der höchsten Verdunstung, das heißt in den Randgebieten aufweist. Existieren von der Landseite her keine Zuflüsse, so wird die höchste Konzentration direkt an der Küstenlinie erreicht. Vor allem bei größeren Becken ist selbst bei aridem Klima, das keineswegs direkt vorausgesetzt werden kann, das völlige Fehlen von Zuflüssen kaum glaubhaft. Je nach Stärke der Zuflüsse verschiebt sich damit das Konzentrationsmaximum mehr oder weniger weit von der Küste weg. Es entspricht damit nicht mehr der Stelle der stärksten Verdunstung (die im Bereich der Zuflüsse gegeben ist), sondern stellt eine Linie dar, auf die von einer Seite einmal die Meerwasserlösungen, zum anderen die Festlandszuflüsse hinfließen. Durch die größere Dichte der konzentrierteren Lösungen sinken diese in die Tiefe ab und fließen hauptsächlich in das Beckeninnere ab. Ein geringerer Strom zur Küstenlinie hin, wird ebenfalls zu erwarten sein. Damit stellt dieses Konzentrationsmaximum praktisch eine Grenze zwischen dem Meerwasser und den Zuflüssen dar, die nur dann überschritten wird, wenn infolge eines jahreszeitlichen Nachlassens der Temperaturbedingungen keine Verdunstung mehr stattfindet.

Die unveränderten Meerwasserlösungen und die Zuflüsse finden also bei Bestehen der Verdunstung keinen Kontakt. Ein Kontakt ist allerdings möglich zwischen den konzentrierteren Lösungen, die im Konzentrationsmaximum absinken, teilweise in einer Kreisströmung gegen das

Festland gebracht werden und nach Mischung mit frischen Zuflüssen wieder oberflächlich zurückwandern. Die bisher geschilderten Möglichkeiten der Veränderung von Meerwasser durch Zuflüsse treten also bei andauerndem Bestehen der Verdunstung nur in dem Bereich zwischen Konzentrationsmaximum und Küste auf. Ein weitgehender Einfluß ins Beckeninnere hinein ist nur dann möglich, wenn im jahreszeitlichen Wechsel die Verdunstung aussetzt und die Zuflüsse dann das Meerwasser überschichten können. Wechsel in der Intensität der Zuflüsse allein bedingen nur Verschiebungen des Konzentrationsmaximums.

Der abstrakte Begriff "Konzentrationsmaximum" läßt sich im Konzentrationsbereich der Gipsausscheidung durch den bekannten Begriff der "Sulfatwälle" ersetzen. Es ist verständlich, daß an der Stelle der stärksten Verdunstung des Meerwassers sich die größten Gipsmengen ablagern. Die Sulfatwälle brauchen nicht genau dem Konzentrationsmaximum zu entsprechen, das etwas küstennäher liegen kann, da die Konzentration der beginnenden Gipsausscheidung, bei der die größten Gipsmengen ausgeschieden werden, nicht streng mit dem Konzentrationsmaximum zusammenfällt, sondern mit zunehmender Gesamtkonzentration vom Konzentrationsmaximum weg gegen das Beckeninnere wandert. Praktisch lassen sich jedoch die beiden Begriffe gleichsetzen.

Durch den andauernden Zustrom von relativ unkonzentriertem Meerwasser müssen die q-Werte in den "Sulfatwällen" den Erstausscheidungen an Gips entsprechen, also Minimalwerte darstellen. Das trifft auch zu, wobei allerdings die Werte nicht von gleicher absoluter Größe sind. Im Hauptanhydrit des Zechsteins und in der "haute masse" des Ludien im Pariser Becken entsprechen die q-Werte den überhaupt gefundenen Minimalwerten. Im Werra- und Basalanhydrit liegen die kleinsten q-Werte der gesamten Gipsablagerungen dieser Epochen auch in den Sulfatwällen (Eichsfeldschwelle), sind aber größer, was durch die einzige im Becken praktisch mögliche Ver-

änderung, nämlich die Sulfatreduktion, verursacht ist.

Die Sulfatwälle haben zwar einen Bezug auf die Küste und auch auf Höhendifferenzen des Untergrunds, vor allem werden sie in ihrer Lage jedoch durch die Zuflüsse bestimmt. Der Zufluß eines größeren Stromes wird zum Beispiel einen mehr oder weniger zungenförmigen Sulfatwall bedingen.

Aus dem Wesen des Konzentrationsmaximums geht durch den beiderseitigen Zufluß auch hervor, daß die Karbonatausscheidungen zwischen Sulfatwall und Küste wenigstens im Karbonatanteil nur den Zuflüssen entstammen (die Mg-Komponente des Dolomits kann dabei durchaus aus den in den Kreislauf einbezogenen Meerwassermengen kommen). Die Karbonate des Beckeninnern stammen dagegen aus dem Meerwasserbestand, falls die Konzentrationsmaxima durchgehend aufrecht erhalten bleiben. Bei starken jahreszeitlichen Schwankungen können auch sie von den Festlandszuflüssen herstammen.

Praktisch hat dieser Verschiedenheit der Karbonate in einem Sonderfall (Zechstein 2) schon G. RICHTER-BERNBURG (1960) erkannt, der in einer Abbildung zwei Arten von "marinen Carbonat-Gesteinen" unterschiedet, nämlich "helle" und "dunkle". Im Gegensatz zu G. RICHTER-BERNBURG (1960) ist der Verfasser jedoch der Ansicht, daß die "hellen" Karbonatgesteine von Festlandszuflüssen herstammen. Es ist nicht einzusehen, wie die Meerwassermengen, die im Konzentrationsmaximum zur Bildung von Gips geführt haben, die Hauptmenge an Karbonaten also schon längst ausgeschieden haben, in dem schwächer konzentrierten Gebiet jenseits der Sulfatschwelle zur Ausscheidung von reinen Karbonaten fähig sein sollten. Da die stärkere Verdunstung immer gegen das Ufer zu vorliegt, ist selbst bei Annahme einer küstenparallelen Strömung eine Sonderung in landwärtige Karbonate und meerwärtigen Gips unverständlich.

Der Unterschied ist in diesem speziellen Fall durch die Anwesenheit bzw. das Fehlen von Bitumen gekennzeichnet. Das Fehlen von Bitumen in den küstennahen

Gebieten ist kaum auf das Fehlen von organischem Leben sondern wahrscheinlich auf eine bessere Belüftung des Sedimentationsraumes durch den Kreislauf zwischen Sulfatwall und Küste zurückzuführen.

Für das Fehlen von Zuflüssen in salinaren Becken wird in der Literatur als Beweis oft das fast gänzliche Fehlen von tierischen oder pflanzlichen Fossilien erwähnt.Aus der gezeigten Funktion des Konzentrationsmaximums,das zwar bei höheren Konzentrationen nicht mehr als Sulfatwall in Erscheinung tritt,aber dennoch existent ist,wird jeglicher Transport von Leichen oder Treibholz in das Beckeninnere verhindert.Da die Strömungen von beiden Seiten auf diese Linie zulaufen,verbleibt nur die Möglichkeit der Sedimentation im Konzentrationsmaximum oder des Abtransports zur Küste mit dem Rückstrom.Bei Bestehen des Konzentrationsmaximums werden daher keine Fossilien,ebenso klastisches Material oder Tone in das Becken eingeschwemmt.

Als bestes Beispiel für diese Darstellung möchte der Verfasser die "haute masse" des Pariser Gipses nennen. Diese ist für ihren relativen Fossilreichtum (Säugetiere) bekannt,was zeigt,daß wesentliche Zuflüsse vorhanden waren,die im Konzentrationsmaximum zu einem Stillstand der Strömungen an der Oberfläche kamen,wodurch sich die treibenden Kadaver an dieser Linie sammeln konnten.Gleichzeitig ist dieser Beweis der Festlandszuflüsse auch der Beweis für die Herkunft des sehr bedeutenden "calcaire de Champigny",der sich zwischen Sulfatwall und Küste befindet,aus Festlandszuflüssen.

Entgegen der oberflächlichen Strömung,die frisches Meerwasser in Richtung der Sulfatschwellen verfrachtet, geht in der Tiefe eine Strömung,die die konzentrierteren Lösungen ins Beckeninnere zurückbringt.Je nach den Größenordnungen der Schwellenregion zum offenen Meer geht diese Strömung in einen Rückfluß der konzentrierten Lösungen ins Meer über oder es entwickeln sich im Becken Kreisströmungen.

Wenn mit keinem oder nur einem unwesentlichen Rückstrom in den Ozean zu rechnen ist, so ist folgendes zu beachten. Der Einstrom von frischem Meerwasser in das Becken hängt von der Verdunstung im Becken ab. Ist die Verdunstung stark, so ist auch der Einstrom stark, verlangsamt sich die Verdunstung, so wird auch der Einstrom geringer. Bei jahreszeitlichen Verdunstungsschwankungen werden immer die verdunsteten Wassermengen nachgeliefert. Dabei verändern sich die jeweils an der Oberfläche vorliegenden Konzentrationsverhältnisse in keiner Weise. Unter der gesetzten Voraussetzung ist es daher undenkbar, daß in der Jahreszeit der geringen Verdunstung die konzentrierteren Meerwasserlösungen von einer gewissen Mächtigkeit frischen Meerwassers überschichtet werden. Für einen solchen Vorgang ist nur dann eine Möglichkeit gegeben, wenn ein sehr starker Rückstrom in den Ozean vorhanden ist und die Strömungsverhältnisse fortdauern, oder wenn die Schwellenregion so sehr begrenzt ist, daß die nachfließende Wassermenge nicht ausreicht, um den Verdunstungsverlust in der Zeit der stärksten Verdunstung auszugleichen. Dann würde in der kühleren Jahreszeit das Becken wieder mit frischem Meerwasser aufgefüllt.

Eine Überschichtung des Meerwassers mit Festlandszuflüssen ist dagegen immer möglich und viel wahrscheinlicher, sofern die Verdunstung unterbrochen wird.

Eine besondere Bedeutung kommt der ursprünglichen Beckentiefe für die Konzentrationsverhältnisse zu. Die Entwicklung eines Konzentrationsmaximums wird zwar immer erfolgen, doch ist dabei wesentlicher, welche Konzentrationsunterschiede vor allem gegenüber dem Beckeninnern vorliegen. In sehr flachen Becken, wie etwa zu Beginn des mittleren Muschelkalks (Rippelmarken) tritt eine ziemlich gleichmäßige Erwärmung des gesamten Beckeninhaltes ein und es ergibt sich daraus eine gleichmäßige Verteilung der Ausscheidungsfolge über das ganze Becken hin. Keineswegs jedoch findet sich der mengenmäßig interessante Beginn der Gipsausscheidung

am Beckenrand.Bei kleinerem Nachfluß von der Schwelle her und nicht zu geringen Festlandszuflüssen kann das Maximum der Gipsausscheidung sogar gegen die der Schwellenregion benachbarten Beckenteile verschoben werden.

Für die Ausbildung von Sulfatwällen muß daher immer eine größere Meerestiefe gefordert werden,die ein ausgeprägtes Temperatur- und Verdunstungsgefälle vom Rand zum Beckeninnern ermöglicht.Sonst besteht keine Wahrscheinlichkeit,daß nicht schon die größte Menge der möglichen Gipsausscheidung vor Erreichen der Randzonen ausgefallen ist.Ein Sonderfall eines Sulfatwalles ist auch dann möglich,wenn nur ein kleines Becken vorliegt, in dem die einfließenden Meerwasserlösungen keinen weiten Weg zurückzulegen haben,also auch ein starkes Konzentrationsgefälle entstehen muß.Diese Möglichkeit besteht eventuell im Pariser Becken bei der "haute masse". In einem solch ausgedehnten Becken wie dem Zechsteinmeer muß zumindest für die beiden ersten Zyklen eine beachtliche Tiefe gefordert werden.

Um einen möglichen Irrtum zu vermeiden,sei bemerkt,daß selbstverständlich die Sulfatwälle selbst keine speziellen Anzeichen einer Tiefenlage tragen,da sie sich von vornherein in Flachwassergebieten finden.

Die häufig geforderte epirogene Senkung der Becken (F.LOTZE 1957,S.202) mit der Mächtigkeit der Salzablagerungen steht in gewissem Gegensatz zu diesen Ansichten.Es ist jedoch zu bedenken,daß die Salzablagerung der letzte Schritt einer langen Entwicklung ist. Wenn man die jeweils verdunstenden Wassermengen berücksichtigt,ist es ganz offensichtlich,daß die sehr geringen Mengen,die zu Beginn der Steinsalzausscheidung noch verdunstet werden müssen,bedeutend kleiner sind als die bis zu diesem Zeitpunkt schon verdunsteten Wassermengen.Die Absenkungen fallen daher größenordnungsmäßig vor allem in die Perioden,die sich nur durch geringe Sedimentmächtigkeit im Verhältnis zur Wasserverdunstung bemerkbar machen können.Aus einer bis zur beginnenden Steinsalzausscheidung eingedunsteten Lösung

fallen weitaus größere Mengen Sediment aus,als bei gleichem Wasserverlust aus einer frischen Meerwasserlösung.Spätestens im Stadium der Steinsalzausscheidung hat die epirogene Absenkung keinen Einfluß mehr.Entweder es liegt schon weit früher ein tiefes Becken vor, das mit konzentrierten Lösungen angefüllt ist,aus denen sich eine mächtige Salzfolge entwickeln kann oder es findet nur eine geringfügige Salzausscheidung statt.

Maßstab der epirogenen Senkung ist nicht die Sedimentmächtigkeit,sondern die Zeit.

VI. Die Sr-Gehalte bei den Umwandlungen Gips-Anhydrit-Gips

Betrachtet man die Verteilung der q-Werte in den einzelnen untersuchten Epochen (Abb.1),so lässt sich aus dem Vergleich der Proben des Tertiärs,die noch als Gips vorliegen,mit denen der älteren Vorkommen,die teils als Anhydrit und teils wieder als Gips vorliegen,mit ziemlicher Sicherheit aussagen,daß sehr wesentliche Veränderungen in den Sr-Gehalten kaum zu erwarten sind. Zu beachten bleibt selbstverständlich,daß dieser Vergleich infolge der primär möglichen Verschiedenheiten nur bedingt möglich ist.

Im Falle der Umwandlung Gips-Anhydrit ist zu unterscheiden zwischen dem isomorph eingebauten Sr und eigenen Sr-Mineralien wie Coelestin oder Strontianit.Da damit zu rechnen ist,daß die sich entwickelnde Lösung an Sr gesättigt ist (für den Coelestin auch an Sulfat),besteht für die Sr-Mineralien kein Grund zur Auflösung. Es ist lediglich damit zu rechnen,daß diese beim Wachstum der Anhydrit-xx an den Rändern der xx zusammengeschoben werden und dort eine Sammelkristallisation stattfinden kann.Für den Strontianit könnte eventuell auch noch die Möglichkeit einer Umwandlung in Coelestin bestehen.

Der für die Löslichkeit des Sr günstigste Fall liegt zweifellos dann vor,wenn zusammen mit dem Gips Steinsalz auftritt.Nach den Löslichkeitswerten von H.BUDZINSKI liegt der Maximalwert bei 0,104 Mol $SrSO_4$/1.000 Mol H_2O.Es ist also:

$$(Sr^{++})(SO_4^{--}) = 0{,}104^2$$

Die Sulfatkonzentration wird durch den gelösten Gips bestimmt.Die Gipslöslichkeit ist selbst sehr stark von der Steinsalzkonzentration abhängig.Trotzdem soll zunächst mit dem gegenüber dem angenommenen maximalen Wert der $SrSO_4$-Löslichkeit zu niedrigen Wert der Gipslöslichkeit in reinem Wasser gerechnet werden.Dieser beträgt rund 0,3 Mol $CaSO_4$/1.000 Mol H_2O.Eingesetzt in das Löslichkeitsprodukt des Sr-Sulfats ergibt sich dar-

aus ein Wert von 0,036 Mol Sr/1.000 Mol H_2O in der Lösung.

H.BORCHERT (1959) gibt als entstehende Wassermenge aus 1 m^3 Gips 0,486 m^3 an,das entspricht 27 x 1.000 Mol H_2O. In der entstehenden Lösung sind also maximal 27 x 0,036 Mol Sr = 85,2 g Sr enthalten.

Rechnet man mit einem durchschnittlichen Sr-Gehalt im Gips von 0,1 % (entsprechend einem q von 4,2),so sind in dem Ausgangsvolumen von 1 m^3 Gips bei einer Dichte von 2,3 immerhin 2.300 g Sr enthalten.Es gehen vom ursprünglichen Sr-Gehalt also noch nicht vier Prozent in Lösung.Beachtet man noch,daß die Gipslöslichkeit in der angenommenen NaCl-Lösung das dreifache des angesetzten Wertes betragen kann,so liegt der gelöste Sr-Betrag bei 1-2 %.

Für den ungünstigsten Fall eines sehr niedrigen q-Wertes von q = 1 enthält 1 m^3 Gips 550 g Sr.Hier würde die maximal gelöste Menge Sr von 85,2 g immerhin 15,5 % betragen.Setzt man den höheren Wert der Gipslöslichkeit ein,so erniedrigt sich die gelöste Menge Sr auf 5 %.

Bei einem solch niedrigen q-Wert ist andererseits anzunehmen,daß primär kein Steinsalz neben dem Gips vorliegen kann.Setzt man dies in Rechnung,so ergibt sich nach den bei GERMAN MÜLLER (1962) zusammengestellten Löslichkeitsdaten von $SrSO_4$ in reinem Wasser von ungefähr 0,013 Mol/1.000 Mol H_2O ein Gehalt in der entstehenden Gipslösung von 0,0005 Mol Sr/1.000 Mol H_2O.In der gesamten Lösung finden sich dann 1,1 g Sr,also lediglich 0,2 % der ursprünglichen Sr-Menge.Da sekundär über Porenlösungen immer mit einem geringen NaCl-Gehalt gerechnet werden muß,dürften die abgeführten Mengen bei den niedrigen q-Werten von 1 zwischen den beiden Werten von 0,2 und 5 % liegen.

Es lässt sich also mit guter Berechtigung aussagen,daß die Umwandlung von Gips in Anhydrit praktisch ohne Sr-Verlust erfolgt und daher auch damit gerechnet werden kann,daß das im Gips isomorph eingebaute Sr in das Anhydritgitter ebenfalls isomorph eingebaut wird,wenn man

annimmt,daß die Umlagerung auf den Korngrenzen erfolgt und nicht über die Lösung des gesamten Stoffbestandes.

Bestand bei der Umwandlung Gips-Anhydrit immerhin die Möglichkeit einer Wegführung von Sr,so ist dies bei der Umwandlung von Anhydrit in Gips nicht der Fall.Die Umwandlung des Anhydrits in Gips erfolgt über die Zufuhr von Wasser über feinste Klüftchen und die Intergranularen.Das so zugeführte Wasser wird bei der Entstehung des Gipses völlig aufgebraucht.Es ist also keinerlei Möglichkeit gegeben Sr zu lösen und wegzuführen.

Um einen möglichen Einwand auszuschalten,sei darauf hingewiesen,daß selbst bei der Porphyroblastenbildung,die im Gips sehr intensiv sein kann (bis zu xx von mehr als 10 cm Größe),mit größeren Wassermengen nicht zu rechnen ist.Das zeigen das häufige Vorkommen von Porphyroblasten in Anhydrit sowie auch Anhydritreste in Gipsporphyroblasten (G.MÜLLER 1960) in Ihn/Kreis Saarlouis, die ein deutlicher Beweis dafür sind,daß trotz der Umlagerung keine zusätzlichen Wassermengen verfügbar sind.Am Rande sei vermerkt,daß wesentliches Merkmal einer Porphyroblastenbildung weniger ein Wasserüberschuß als die Anwesenheit von NaCl-Lösungen auf der Intergranulare ist,die durch die erhöhte Löslichkeit des Gipses zu den Umlagerungen führen.

Da die Gipsgesteine,soweit sie aus der Umwandlung von Anhydritgesteinen hervorgehen,sehr dicht sind,ist ein nennenswerter Wasserdurchgang und damit auch die Möglichkeit einer selektiven Entfernung des Sr ausgeschlossen.Selbst wenn die Möglichkeit eines stärkeren Wasserdurchflußes gegeben wäre,wie es bei manchen noch primär vorliegenden Gipsgesteinen des Pariser Beckens der Fall ist,bleibt immer noch zu klären,ob eine Verringerung oder aber eine Erhöhung des relativen Sr-Gehalts erfolgen wird.

Der Erwägung eines Sr-Verlustes bei der Vergipsung von Anhydrit (GERMAN MÜLLER 1962,S.20,"ist nach den Befunden von NOLL und GUNDLACH eine Sr-Wegfuhr anscheinend

sicher") kann der Verfasser daher nicht zustimmen. Die zahlreichen von ihm bearbeiteten Proben aus Muschelkalk und Keuper zeigen deutlich, daß dort, wo primär hohe q-Werte vorlagen, diese auch bei der Umwandlung des Anhydrits in Gips erhalten blieben.

VII. Die Analysen

a. Probenahme

Da die bisher bearbeiteten Proben vorwiegend aus den deutschen Zechsteinlagerstätten stammten, wurde das Schwergewicht in der Arbeit des Verfassers weitgehend auf Proben aus anderen Vorkommen gelegt.

Als Beispiel für tertiäre Ca-Sulfatgesteine bot sich das Gipsvorkommen im Pariser Becken an, das zudem dadurch besonderes Interesse beanspruchte, da die vorliegenden Gipssedimente eindeutig primär sind. Die Proben, die sich fast auf den gesamten heute aufgeschlossenen Bereich verteilen, wurden vom Verfasser selbst gesammelt.

Durch die Diplomarbeit des Verfassers lag ferner eine große Zahl von Proben aus den Gipslagern des mittleren Muschelkalks vor. Diese wurden ergänzt durch eine Bohrung bei Ormesheim/Kreis St. Ingbert, die der Verfasser bearbeiten konnte. Zum Vergleich mit diesen im Saarland gelegenen Vorkommen wurden vom Verfasser noch Proben aus entsprechenden Abbauten in Baden gesammelt.

Die Keupervorkommen in Franken und Elsaß-Lothringen wurden ebenfalls vom Verfasser selbst besammelt. Die Untertagebetriebe in Elsaß und Lothringen konnten dabei leider nicht betreten werden, sodaß diese Proben nicht feinstratigraphisch ausgewertet werden konnten. Die fränkischen Vorkommen wurden dagegen eingehend bearbeitet.

Da es nicht Aufgabe war, die Zechsteinvorkommen intensiver einzubeziehen, beschränkte sich der Verfasser zum Vergleich auf Aufsammlungen des Instituts und befreundeter Privatsammler. Es hat sich dabei als ein glücklicher Zufall erwiesen, daß diese großenteils aus den Gebieten der Sulfatschwellen stammen, die gegenüber den beckentieferen Bereichen bisher weniger bearbeitet worden waren, sodaß auch diese Proben von Interesse sind.

Die Fasergipse, Gips-xx und ähnliche Proben, die alle

nicht in direktem Zusammenhang mit der salinaren Sedimentation stehen, stammen teils aus eigenen, teils aus fremden Aufsammlungen.

b. Aufbereitung der Proben

Es war von Anfang an zu erwarten, daß die etwa zu findenden Unterschiede zwischen verschiedenen Proben sich in geringen Grenzen halten würden. Es war daher unbedingte Voraussetzung für einwandfreie Ergebnisse, daß die Aufbereitung der Proben tatsächlich ein in der Zusammensetzung genau dem Ausgangsmaterial entsprechendes Analysenpulver ergeben mußte.

Eine Vorzerkleinerung der Proben mit einem Brecher schied bei der geringen Probenmenge (bis maximal 500 g) aus. Eine einwandfreie Reinigung eines Brechers ist sehr zeitraubend. Ein "Spülen" des Brechers durch Probenteile, die nachher verworfen werden, kam wegen der geringen Menge nicht in Betracht. So wurden die Proben sämtlich von Hand in einem Porzellanmörser mit Hammer und Pistill bis auf eine Korngröße von maximal 5 mm zerkleinert und anschließend in einer Mörsermühle bis zu einer bestimmten Korngröße gemahlen. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, auch den letzten Rückstand auszumahlen, um zu vermeiden, daß durch verschiedene Härten der Mineralanteile eine Konzentration eines Minerals im Rückstand erfolgen konnte, wodurch eine Verfälschung des Ergebnisses möglich wäre.

Die vollkommen ausgemahlene Probe wurde endlich sorgfältig gemischt.

c. Voraussetzungen des Analysengangs

Der Analysengang wurde durch folgende Erfordernisse bestimmt. Einmal war es notwendig, die untere Nachweisbarkeitsgrenze für das Sr so tief zu legen, daß auch bei den niedrigsten zu messenden Werten noch eine gute Genauigkeit erreicht werden konnte. Letztlich ist dies nur durch eine starke Konzentration der Probenlösung möglich.

Bei der anzuwendenden flammenfotometrischen Methode sollten ferner die Vergleichslösungen in der Zusammensetzung mit den Probelösungen möglichst genau übereinstimmen,da z.B. Fremdionengehalte und vor allem Säuregehalte die Emissionen stark beeinflußen können,was zwar theoretisch erfaßbar,jedoch in der Praxis nicht für den einzelnen Fall zu berechnen ist.

Weiter sollten alle wichtigen Anionen und Kationen soweit möglich in einem Analysengang erfasst werden.

Durch diese Erfordernisse schieden zwei Möglichkeiten aus,nämlich "Salzsäureaufschluß und direkte Verwendung der Probe" und "Sodaaufschluß".

Eine direkte Verwendung der durch Salzsäure aufgeschlossenen Proben ist ausgeschlossen,da durch das geringe Löslichkeitsprodukt des Ca-Sulfats sich in der Zerstäuberdüse am oberen Innenrand feste Absätze bilden,die den Kapillarquerschnitt verändern und damit zu einer Änderung der Emission führen.Eine stärkere Konzentration ist damit nicht möglich,sofern nicht sehr hohe Salzsäurekonzentrationen benutzt werden,die aber zu unkontrollierbaren Änderungen der Emissionsstärke führen,vor allem wenn karbonatfreie und karbonatreiche Proben nebeneinander verarbeitet werden.

Ein möglicher Sodaaufschluß hat den Nachteil,daß Na- und K-Mengen in die Probelösung gebracht werden,die nicht mehr zu entfernen sind und auch eine Änderung der Emissionsstärken verursachen können.

d. Analysengang

Die Einwaage von 1 g des Probenmaterials wurde in einem Becherglas soweit mit 1/10 n HCl erwärmt,daß die vorhandenen Karbonate mit Sicherheit zerstört wurden. Die zugegebene HCl-Menge wurde nach der Karbonatmenge bemessen und lag in schwachem Überschuß vor.Mit 750 ml dest. Wasser wurde die Probe unter Erwärmen und Rühren mit einem Magnetrührer gelöst.

Die vollständige Lösung von Gips,Anhydrit oder Coele-

stin wurde bei mehreren Proben überprüft, wobei der Löserückstand mikroskopisch untersucht wurde. Eine unvollständige Lösung von Coelestin wäre höchstens bei den stark Coelestin führenden Proben möglich. Für die normalen Proben kann kein Anlaß zu Befürchtungen bestehen.

Durch Zugabe von H_2O_2 wurden gleichzeitig etwa in Lösung gegangene Fe-Fengen oxydiert. Zur Fällung von Al^{+++}- und Fe^{+++}-Ionen wurde mit NH_3 neutralisiert. Der Löserückstand und die gefällten Hydroxyde wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde wieder erhitzt und mit einer Ammoniumkarbonatlösung versetzt, die so bemessen war, daß mit Sicherheit alles vorliegende Ca und Sr als Karbonate gefällt wurden, jedoch nicht zuviel später störendes Ammoniumkarbonat in Lösung blieb. Die Lösung wurde bis zum Sieden erhitzt, um das Gliechgewicht zwischen Hydrogenkarbonat und Karbonat nach der Seite des Karbonats zu verschieben, und heiß abfiltriert.

Der Karbonatniederschlag wurde mit n/10 HCl vom Filter gelöst und mit einer Infrarotlampe vollständig zur Trockene eingedampft. Der Eindampfungsrückstand wurde mit dest. Wasser gelöst, filtriert und auf ein Volumen von 50 ml aufgefüllt. In der so hergestellten Probelösung lagen demnach nur Ca und Sr-Chlorid sowie geringe Mengen Mg-Chlorid vor (der Hauptteil an Mg^{++} verblieb durch die hohe NH_4^+-Konzentration im Filtrat der Karbonatfällung). Durch geringe beim Trocknen verbliebene HCl-Mengen waren die Lösungen als ganz schwach sauer anzusprechen und entsprachen damit den Vergleichslösungen, die durch Auflösen der entsprechenden Karbonate mit HCl hergestellt wurden.

In der Probelösung wurden Sr und Ca flammenspektralfotometrisch mit einem Flammfotometer Beckman DU in Verbindung mit einem Honeywell-Schreiber bestimmt. Die Messungen erfolgten mit einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme bei den Wellenlängen 460,7 mμ (Sr) und 422,7 mμ (Ca). Die Spaltbreite betrug 0,1 mm.

Als unterste Nachweisbarkeitsgrenze ergibt sich bei einem Minimalausschlag von 2 mm des Schreibers 0,3 mg Sr/l;

dies entspricht einem kleinsten meßbaren Gehalt von 0,0015 % der untersuchten Proben. Der kleinste gefundene Sr-Gehalt lag bei 0,002 %. Von dieser einen Probe abgesehen, lagen die niedrigsten Werte bei 0,005 %, also einem Ausschlag des Schreibers von wenigstens 6 mm.

Für jede Meßprobe wurden drei Maxima der betreffenden Linie aufgenommen. Das Mittel von 10 mittleren Fehlern (von 0,0-5,0 %) von in dieser Weise gemessenen 10 Einzelproben ergab einen Fehler von ± 2,1 %. Dieser Fehler in der Abweichung der Meßwerte ist unabhängig von der absoluten Größe des Meßwertes. Rechnet man für die Unsicherheit, die sich aus dem Ansetzen der Linie über dem Untergrund sowie den Strichdicken ergibt, einen absoluten Fehler von 2 mm, so ergibt sich aus der Kombination beider Fehlermöglichkeiten folgende Staffel:

bis 0,100 % Sr	±	3 % Fehler
0,050 % Sr	±	4 %
0,010 % Sr	±	15 %
0,005 % Sr	±	40 %
0,001 % Sr	±	100 %

Für die Ca-Messungen, die fast alle in einen ziemlich gleichmäßigen Größenbereich fallen, ergibt sich analog ein Fehler von ± 3 %. Gegenüber der Möglichkeit, die Ca-Werte nach üblichen naßchemischen Verfahren zu bestimmen, war die flammenfotometrische Methode also ungenauer. Die Werte wurden daher jeweils auf 0,0 bzw. 0,5 % Ca in den Analysentabellen auf oder abgerundet, um nicht eine fehlende Genauigkeit vorzutäuschen.

Die Rückstände der drei Filtrationen wurden einzeln verascht und ausgewogen. Die Summe der Rückstände, die dem Löserückstand, SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 entspricht, stellt den Anteil von Verunreinigungen an der Probe dar.

Das Filtrat der Karbonatfällung wurde wieder erhitzt, um den größten Teil des Ammoniumkarbonats zu verkochen. Die Lösung wurde dann mit HCl versetzt und SO_4^{--} als $BaSO_4$ gefällt.

Bei 50 Proben wurde eine flammenfotometrische indirekte Sulfatbestimmung versucht. Dazu wurde eine bekannte $BaCl_2$-Menge bei der Fällung zugegeben, das Filtrat auf konstantes Volumen aufgefüllt und flammfotometrisch die in der Lösung noch enthaltene Ba-Menge bestimmt. Das Verfahren entsprach jedoch nicht den Erwartungen, da die Lösung an $BaSO_4$ konzentriert war und daher in der Zerstäuberdüse Absätze auftraten. Wegen der geringen Intensitäten der zur Messung geeigneten Ba-Linien und -Banden im kurzwelligen Bereich, wo allein ausreichende Verstärkungsmöglichkeiten gegeben sind, war eine stärkere Verdünnung der Lösungen nicht möglich.

Ebenso waren die Versuche ergebnislos, die in den Probelösungen vorhandenen geringen Ba-Mengen spektralfotometrisch nachzuweisen. Im kurzwelligen Bereich ist dies unmöglich, da alle in Frage kommenden Ba-Linien und -Banden durch die Ca-Emission stark überlagert werden. Im langwelligen Bereich fehlt jedoch die notwendige elektrische Verstärkungsmöglichkeit.

Da von vornherein auf die Untersuchung eines eventuellen Zusammenhanges von Karbonatgehalten und Sr-Gehalt Wert gelegt wurde, war eine Karbonatbestimmung nicht zu umgehen. Die übliche Karbonatbestimmung, bei der CO_2 durch HCl aus den Karbonaten ausgetrieben und durch Absorption an Natronkalk ausgewogen wird, erfordert bei genauer Ausführung und guter Genauigkeit (diese hängt wesentlich von der Zeit ab, in der ein inertes Treibgas das entstehende CO_2 mehr oder weniger vollständig in die mit Natronkalk gefüllten U-Rohre überführt) für eine Doppelbestimmung einen Zeitaufwand von 4-6 Stunden. Bei der großen Probenzahl war diese Methode daher nicht geeignet, weshalb vom Verfasser folgendes Verfahren angewandt wurde.

Die abgewogene Substanzmenge von 500 mg wurde in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ml 1 n HCl (Merck) und etwas dest. Wasser versetzt und kurz bis zum Sieden erhitzt. Die Karbonate wurden bei einer Siedezeit von 5-10 Sekunden vollständig zersetzt und das CO_2 ausgetrieben.

Die Befürchtung, daß dabei ein stärkerer Verlust an HCl auftreten könnte, erwies sich durch Kontrollversuche als unbegründet. Titriert wurden 10 ml 1 n HCl. Es wurden folgende Mengen an n/5 NaOH verbraucht:

ohne Erhitzen	44,81 / 44,90 / 44,83 ml
bei normalem Erhitzen	44,85 / 44,81
bei längerem Sieden	44,78 / 44,79

Der mögliche HCl-Verlust ist also sehr gering. Auf der anderen Seite verbleibt jedoch auch eine geringe Menge CO_2 gelöst, die bei der anschließenden Titration mit in Erscheinung tritt. Da die Ergebnisse sowohl bei geringen wie auch bei hohen Karbonatgehalten (reine Karbonatgesteine) im Vergleich zu anders gewonnenen Ergebnissen sehr gut ausfielen, ist anzunehmen, daß sich die beiden geringen Fehlermöglichkeiten ausgleichen können, weshalb auch stets die geringen in Lösung verbliebenen CO_2-Mengen mittitriert wurden.

Die Titration der unverbrauchten Salzsäure erfolgte mit n/5 Natronlauge unter laufendem Rühren mit einem Magnetrührer. Zur Endpunktbestimmung diente ein p_H-Meßgerät der Firma WTW. Der Verlauf der Titrationskurve war bis p_H 4 sehr flach. Es erfolgte dann ein steiler Anstieg, der bei p_H 6 ein wenig verflachte, was durch die geringen CO_2-Mengen bedingt wurde, die noch in Lösung verblieben waren und bei diesem p_H-Wert dissoziierte Kohlensäure bildeten. Die Titration wurde bei p_H 7 beendet. Eine weitere Laugenzugabe erbrachte wieder einen etwas steileren Anstieg der Titrationskurve.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit Analysen, die nach dem oben angegebenen normalen Verfahren durchgeführt wurden, ergab sehr gute Übereinstimmung. Die Werte wurden doppelt bestimmt und zudem durch die Glühverlustsbestimmungen kontrolliert, worüber später berichtet wird.

Bei dem vorliegenden Probenmaterial war diese Methode anwendbar, weil die nächstliegenden Fehlerquellen wie Sulfide und basische Verbindungen praktisch völlig fehlten. Eine weitere Fehlerquelle lag in der Möglichkeit der Zersetzung von Silkaten, wo durch die Entstehung von Kieselgelen (die nicht rücktitrierbar sind) Salzsäureverluste entstehen und dadurch höhere Karbo-

natmengen vorgetäuscht werden konnten. Bei den Proben des Verfassers waren im normalen Aufbereitungsgang, in dem die Proben zuerst ebenfalls mit Salzsäure zum Sieden erhitzt und dann noch längere Zeit nach Wasserzugabe weiter erwärmt wurden, die gefällten Fe^{+++}- und Al^{+++}-Mengen mit einer einzigen Ausnahme sehr gering, sodaß mit Gewißheit von den im Löserückstand vorliegenden Silikaten beim Erhitzen für die Karbonatbestimmung keine störfähigen Mengen gelöst wurden.

Da die Proben sowohl als Gips wie auch als Anhydrit vorlagen, war zum Vergleich auch eine Hydratwasserbestimmung wünschenswert. Um eine Kontrollmöglichkeit für die Karbonatbestimmung zu schaffen, versuchte der Verfasser die Glühverluste in zwei Stufen zu ermitteln, wobei die erste Stufe zur Bestimmung des Hydratwassers (zuzüglich des adsorptiv gebundenen Wassers der Proben), die zweite zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes führen sollte. Ein genaues Ergebnis war jedoch nicht zu erhalten.

Die Zersetzung der Karbonate beginnt mit merklichen CO_2-Zersetzungsdrucken bei verschiedenen Temperaturen, wobei der Magnesit (der hier aber kaum zu berücksichtigen war) am niedrigsten liegt (300-500°C). Für Dolomit und Calcit sind jedoch Temperaturen von 500 bzw. 700° C noch unbedenklich (W. ANSELM 1950). Nach den Beobachtungen von P. BISCHOFF (1950) führen bestimmte im Reaktionsraum vorliegende Gase zu Änderungen des Dissoziationsdruckes. Dazu gehört auch Wasserdampf, der zu höheren Dissoziationsdrucken und damit zu niedrigeren Zersetzungstemperaturen führt. In den Versuchen machte sich dies bemerkbar, denn bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C wurden auch bei kurzen Erhitzungszeiten schon merkliche CO_2-Verluste ermittelt. Die maximale Temperatur der ersten Glühstufe wurde daher auf 450° C beschränkt und durch den benutzten Heraeus-Kammerofen ein Stickstoffstrom geleitet (der Einfluß von N_2 auf die Zersetzungsdrucke ist gering).

Trotz dieser Maßnahme sowie Änderungen der Erhitzungszeiten (durchschnittlich 7 Stunden, maximal bis zu 36

Stunden; und Änderungen der Probenmengen von 350-500 mg war es nicht möglich bei den Versuchsbedingungen reproduzierbare Werte zu erhalten. Die Werte einer gleichzeitig durchgeführten Doppelbestimmung entsprachen sich gut, ebenso immer die Summe beider Glühstufen. Der Vergleich von Werten einer Probe, die bei verschiedenen Versuchen gewonnen wurden, ergab jedoch meist Differenzen. Es ist charakteristisch, daß bei Anhydritproben keinerlei Schwierigkeiten auftauchten.

Da immer die Möglichkeit gegeben ist, daß beim Abkühlen wieder adsorptiv größere Wassermengen aufgenommen oder auch gebunden werden können, wurden die Proben teilweise noch "handwarm" (etwa 30-40°C) unter sofortigem Nachtarieren der Waage ausgewogen, jedoch ebenfalls ohne Änderung der Ergebnisse.

Nach A.KRUIS (1951) und H.LEHMANN (1956) müßte in den bei 450°C geglühten Proben Anhydrit II (natürlicher Anhydrit) vorliegen. Der Umwandlungspunkt von Anhydrit III (löslicher Anhydrit) in Anhydrit II wird bei H.LEHMANN (1956) mit 250°C angegeben, während bei A.KRUIS (1951) als Bereich bis zur vollständigen Umwandlung 300-400°C erwähnt werden. Über die Art der Bindung des restlichen Wassers kann der Verfasser keine Angaben machen.

Der Verfasser ist auf Grund dieser Ergebnisse der Ansicht, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen (und den normalerweise bei der Bestimmung von "Hydratwasserverlusten" überhaupt angewandten Bedingungen) eine vollständige Entwässerung des Probegutes nicht erfolgt, wobei jedoch die gebunden bleibende Menge veränderlich ist. Die üblicherweise angegebenen "Hydratwassermengen" sind daher nur als Näherungswerte zu betrachten. Der in den vorliegenden Messungen festgestellte Fehler liegt bei 1,5-3 % vom Gesamtwassergehalt.

Trotz dieses Fehlers wurden bei sämtlichen Proben die Glühverluste in zwei Stufen, jeweils in Doppelbestimmungen, festgestellt. Als zweite Stufe diente ein Simon-Müller-Tiegelofen mit einer Temperatur von 1.000° C. Die erste Messung wurde nur zur Kontrolle der durch Titration er-

halteten Karbonatgehalte benutzt. Die bei den Analysenwerten angegebenen Wassergehalte entsprechen der Summe von beiden Glühstufen minus den titrimetrisch ermittelten CO_2-Gehalten. Aus diesem Grund sind darin auch die in den Proben vorhandenen Mengen an gediegen Schwefel und Bitumina enthalten. Merkliche Gehalte davon liegen jedoch nur bei einer geringen Zahl Proben vor.

Da bei Mg^{++} eine Bestimmung innerhalb des Analysenganges nicht möglich war, wurde darauf verzichtet. Aus den gemessenen Ca^{++}, SO_4^{--} und CO_3^{--}-Gehalten wurde die fehlende Mg^{++}-Menge errechnet. Innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die Ca-Bestimmung gegeben sind, stimmen diese Werte mit der Differenz 100 $\pm$ 1 % minus der Summe aller ermittelten Bestandteile überein. Kleinere zur Summe von 100 % fehlende Beträge liegen meist als Steinsalz vor, das in geringen Beträgen in Ca-Sulfatlagern (Anhydrit) relativ häufig auftritt.

Zur bequemeren Handhabung wurden die Analysendaten, Probennummern, Herkunfts- und Formationsangaben auf Randlochkarten übertragen und entsprechend gelocht. Bei der großen Zahl der vorliegenden Analysen erbrachte dieses Hilfsmittel eine sehr gute Übersichtlichkeit und eine bemerkenswerte Arbeitsersparnis.

VIII. Die Sr-Gehalte der untersuchten Ablagerungen

Der Verfasser möchte in dem folgenden Teil weniger die einzelnen Proben besprechen als versuchen, die sich aus den q-Werten ergebenden Folgerungen mit dem in Verbindung zu bringen, was ihm aus den einzelnen Ablagerungen an geologischen Daten bekannt ist, und umgekehrt aus den geologischen Daten auch Schlüsse auf die Bedeutung und Aussagekraft der q-Werte ziehen. Für die Einzelproben sei daher auf das Analysenverzeichnis verwiesen, das sämtliche Angaben über die Analysen des Verfassers enthält. Im Text erscheinen lediglich die Analysennummer und der q-Wert.

Die Erörterung der Proben erfolgt mit geringen Ausnahmen in der Reihenfolge ihres Alters. Es wäre auch jede andere Reihenfolge möglich, da ein Ergebnis sicher richtig, daß die stratigraphische Stellung, als das reine Alter, ohne jeden Einfluß auf die untersuchten Sedimente ist. Soweit für eine bestimmte Formation jedoch bestimmte Bedingungen charakteristisch sind, ergeben sich selbstverständlich auch scheinbare Unterschiede in den Ablagerungen verschiedener Formationen.

a. Der Zechstein 2 (Staßfurt-Serie)

Der Zechstein 2 ist eine der ausgiebigst behandelten salinaren Abfolgen und daher am ehesten geeignet, eine Verbindung zwischen den hier dargestellten Überlegungen und anderen Erkenntnissen herzustellen und einen Vergleich zu ermöglichen.

Dem Basal-Anhydrit entsprechen sicher die Proben Nr. 410 (q=6,0) / 411 (4,0) / 416 (6,3) / 637 (3,7) / 640 (4,2) / 641 (3,8) / 649 (5,6) / 655 (6,9). Diese Proben stammen alle von Förste/Harz aus einem Sulfatfall.

Der Staßfurt-Serie entspricht auch die Probe Nr. 564 (3,0). Diese entstammt dem Sangerhäuser Anhydrit, der den Abschluß der Staßfurt-Serie bildet. Der Wert liegt relativ niedrig, besitzt aber als Einzelwert keine Aussagekraft.

Die Werte von Förste streuen zwischen q = 3,7-6,9. Der

Mittelwert beträgt 7,0 ± 1,2 (± 22 %).Diese Proben stehen damit in ihren q-Werten merklich über denen aus den Sulfatwällen der anderen Zechstein-Serien,liegen aber dennoch weit unter den Gehalten im SE-Harzvorland, die zwischen q = 10,4 - 20,1 schwanken (berechnet aus den sehr ausführlichen Analysen von W.JUNG und G.KNITZSCHKE 1961;die Sr-Daten stammen dabei von A.G.HERRMANN).

In einem Sulfatwall lassen sich durchaus einzelne höhere Werte gegenüber einem tieferen Durchschnitt durch eine Verlagerung des Konzentrationsmaximums erklären, sodaß die unbeeinflußten Sedimente aus dem Meerwasser mit den durch die Festlandszuflüsse beeinflußten wechsellagern können.(Dieses Verhalten ist im Pariser Becken sicherlich in manchen Fällen gegeben.)Diese Möglichkeit scheidet aber hier aus,da die Differenzen bei solchen Wechsellagerungen meist sehr viel beträchtlicher sind,eine Streuung von 22 % jedoch ziemlich gering ist und im Vergleich zu anderen Streuungen als normal empfunden werden muß.Für das hohe Niveau der q-Werte muß daher eine Veränderung der Meerwasserlösungen im Becken verantwortlich gemacht werden,wobei nur die Sulfatreduktion in Frage kommt.Dies trifft deshalb umso mehr zu, weil im Becken selbst die höchsten durchschnittlichen q-Werte auftreten,die dem Verfasser aus größeren Becken bekannt geworden sind.

Da im Basal-Anhydrit eine sehr reiche Bitumenführung und sogar Kleiners Erdölvorkommen bekannt sind,ergibt sich für die Sulfatreduktion eine große Wahrscheinlichkeit.Eine ernste Schwierigkeit bot sich dem Verfasser durch die Warvenschichtung von G.RICHTER-BERNBURG (1960),die dieser speziell im Basal-Anhydrit untersuchte.Aus der sehr regelmäßigen Abfolge feiner bituminös-karbonatiger mit anhydritischen Lagen,die sich über mehrere 100 km korrelieren ließen,schloß G.RICHTER-BERNBURG (1960) auf einen jährlichen Klimawechsel,in dessen Gefolge alljährlich frisches Meerwasser das gesamte Zechsteinbecken übersonichtete.Die Warven stellen demnach ein jährliches Hin- und Herpendeln um eine

Grenzkonzentration Karbonat-Gipsausscheidung dar. Wenn dies tatsächlich der Fall ist, so muß der q-Wert in dem untersuchten Sulfatwall dem normalen niedrigeren Durchschnitt entsprechen, denn der Einfluß einer Sulfatreduktion kann sich an dieser Stelle, wo die Ausscheidung praktisch nur aus den Lösungen der Oberfläche erfolgt, nicht bemerkbar machen.

Andererseits müßten auch die Sedimente im Beckeninnern den Bedingungen an der Oberfläche entsprechen, also niedrige q-Werte aufweisen. Der Verfasser hat in einem früheren Kapitel dargelegt, daß die Überschichtung durch frisches Meerwasser, wie sie G. RICHTER-BERNBURG (1960) erwägt, einen starken Rückstrom erfordert. Der Verfasser müßte daher annehmen, daß auch in tieferen Beckenteilen die Konzentrationen nicht allzu hoch sein könnten und damit auch eine Strontianitausscheidung sehr fraglich wäre. Nach den bisher vom Verfasser dargelegten Möglichkeiten wären die hohen q-Werte kaum zu erklären.

Nun steht zunächst einmal völlig aus, ob tatsächlich ein starker Rückstrom in den Ozean stattgefunden hat. Die geringe Zeitdauer, die G. RICHTER-BERNBURG (1960) errechnet hat, und die große Menge ausgeschiedener Salze machen wahrscheinlich, daß die Staßfurt-Serie eine ziemlich gleichmäßig verlaufene Eindunstung in einem geschlossenen Becken darstellt. Die Annahme, daß die Verbindung zum Ozean zu eng war, um in der Hauptverdunstungsperiode die verdunsteten Wassermengen nachzuliefern, ist ebenfalls unwahrscheinlich, da nach den bisherigen Meinungen wohl eher eine Serie hintereinander geschalteter Becken anzunehmen ist, die die freie Verbindung zum Ozean verhindern, als eine ausgesprochene streng lokalisierte Schwelle.

Wenn diese beiden Möglichkeiten nicht zutreffen, so war eine Überschichtung des Beckens im jährlichen Wechsel kaum möglich. Die Karbonatgehalte entsprechen dann nicht dem ursprünglichen Karbonatgehalt des frischen Meerwassers und es ist damit möglich, daß der Beckeninhalt

trotz der Karbonatausscheidung einer höheren Konzentration entsprach, sodaß in den Sulfatwällen und im Beckeninnern die jeweiligen hohen q-Werte nach der Erklärung des Verfassers möglich sind.

Für die Herkunft der Karbonate sind zwei Möglichkeiten gegeben. Einmal kann statt der Überschichtung durch frischen Meerwasser auch eine entsprechende Überschichtung durch Festlandszuflüsse angenommen werden, die ebenfalls zu einer Karbonatausscheidung führen wird, zum anderen ist bei der bakteriellen Sulfatreduktion die Entstehung von Karbonaten durch den Stoffwechsel direkt gegeben. Notwendig ist nur ein periodischer Wechsel, der ein organisches Leben und dessen Absterben ermöglicht.

Der Verfasser möchte betonen, daß er den Grundgedanken von G. RICHTER-BERNBURG (1960), der auf (jährlichen?) Klimaschwankungen beruht, bejaht. Die jährliche Überschichtung mit frischem Meerwasser scheint dem Verfasser aber nicht gegeben. Ob die vorliegenden Karbonate nur aus den beim Stoffwechsel der Bakterien frei werdenden CO_2-Mengen oder aus einer periodischen Überschichtung des Beckens mit Festlandszuflüssen stammen, kann der Verfasser nicht entscheiden. Wahrscheinlich sind beide Möglichkeiten beteiligt, wobei die Überschichtung mit Festlandszuflüssen in Randnähe jedenfalls größere Bedeutung haben wird als in den zentralen Beckenteilen.

Einen Hinweis darauf, daß nicht die Zufuhr von frischem Meerwasser über das gesamte Becken hin die Ursache der Feinschichtung ist, liefert G. RICHTER-BERNBURG (1960) selbst mit einem Beispiel, wo in einem Bohrkern gegenüber vergleichbaren Bohrkernen zusätzliche 20 Zwischenwarven auftreten. Nach dem Vergleich mit den anderen Bohrungen kann es sich dabei nur um einen Einfluß vom Rande her handeln. Dem Verfasser erscheint es bedeutsam, daß auch hier die gleichen Bitumengehalte vorliegen wie in den normalen Warven, sodaß auch für die Bituminа die Zufuhr von normalem Meerwasser nicht Voraussetzung ist. Wie es dem wechselhaften Charakter der Festlandszu-

Lösse entspricht, ist die Korrelierung nur im Beckeninnern möglich und wird gegen die Randgebiete immer schwieriger. Die großräumigen Bedingungen kommen nur dort zum Ausdruck, wo die rein örtlichen Varianten verschwinden, also in größerer Entfernung von den Randgebieten.

In diesem Zusammenhang darf auch auf die Diskrepanz zwischen Karbonat- und Gipsausscheidung hingewiesen werden. G. RICHTER BERNBURG (1960) gibt als Durchschnittsmächtigkeit im Staßfurt-Zyklus 4 m Karbonate und 2 m Ca-Sulfate an. Bei einer Ausscheidung aus unverändertem Meerwasser dürfte das Verhältnis etwa 1:10 betragen. Es ist zwar möglich in der Karbonatausscheidungsphase einen starken Rückstrom in den Ozean in Rechnung zu setzen. Allerdings ist dieser bei der riesigen Menge der Sedimente und der von G. RICHTER-BERNBURG (1960) angesetzten kurzen Eindunstungsdauer sehr unwahrscheinlich. Es besteht daher durchaus die Möglichkeit, daß diese Karbonate einmal auf Festlandszuflüsse, zum anderen aber auch auf die CO_2-Entstehung bei der Sulfatreduktion zurückzuführen sind. Damit könnte ein bedeutsamer Teil dieser Karbonate den Ca-Anteil aus dem Meerwasser bezogen haben, was zu einer entsprechenden Verringerung an Ca-Sulfaten führen muß. Das Mißverhältnis der Mengen ließe sich somit erklären.

G. RICHTER-BERNBURG (1960) hat für den Staßfurt-Zyklus folgende Zeitdauer errechnet: Karbonate 60-80.000, Basal-Anhydrit 3.000 und Steinsalz- mit Kalilager 10-20.000 Jahre.

Die gesamte Zeitdauer ist sehr kurz und es ist daher damit zu rechnen, daß die Konzentration sämtlicher Lösungen nicht allein im deutschen Zechsteinbecken erfolgen konnte. Gleichzeitig mit dem Beginn der Eindunstung im deutschen Zechsteinbecken müßte diese auch in einem wesentlich größeren Meeresvolumen erfolgen, um jeweils etwa entsprechend der Konzentration im letzten Becken vorkonzentrierte Lösungen liefern zu können. Von der Ausgangslösung aus betrachtet ist die Wasserverdunstung

in der letzten Phase ab Beginn der Steinsalzausscheidung zwar sehr gering (weniger als 10 % der Wassermenge in der Ausgangslösung), vom Beginn der Steinsalzausscheidung bis zur Kalisalzausscheidung wird diese Wassermenge jedoch nochmals auf 1/5 reduziert. Das bedeutet, daß in der letzten, sehr kurzen Phase entweder das deutsche Zechsteinbecken bis auf 1/5 einschrumpfen mußte, was sicherlich nicht der Fall war, oder daß ein Reservoir an entsprechend vorkonzentrierter Lösung vom wenigstens fünffachen des deutschen Zechsteinmeeres vorliegen mußte. Wenn im Basal-Anhydrit die Karbonateinschaltungen bis direkt unter die Steinsalzausscheidungen gehen, so würde dies nach der Deutung von G. RICHTER-BERNBURG (1960) erfordern, daß fast normale Meerwasserlösungen über ein bis zur Steinsalzausscheidung vorkonzentriertes Meeresvolumen vom fünffachen des deutschen Zechsteinbeckens alljährlich fließen und dies überschichten mußten. Daß sich diese frischen Meerwasserlösungen auf dem Weg bis in das letzte Meeresbecken nicht soweit vorkonzentriert haben sollten, daß die Karbonate nicht schon vorher abgeschieden waren, ist dem Verfasser kaum glaubhaft.

Nimmt man die eben skizzierte Möglichkeit der Vorkonzentration in einem weitaus größeren Volumen an, so läßt sich die ganze Folge auch als statische Eindunstung in einem allerdings wesentlich größeren Becken auffassen. Für diesen Fall lassen sich nach den einzudunstenden Wassermengen folgende Zeitdauer errechnen (in % der Gesamtdauer):

	Karbonate	Ca-Sulfate	Stein-u. Kalisalze
n = 1,6	38 %	54 %	8 %
n = 3,35	70 %	22 %	8 %

Die beiden ersten Phasen differieren stark je nach dem angesetzten Beginn der Gipsausscheidung.

Rechnet man die von G. RICHTER-BERNBURG (1960) gegebenen Werte um, so erhält man:

78-82 % 3-4 % 14-20 % .

Es ergibt sich in jedem Falle eine sehr starke Diskre-

ganz zu ungunsten der Gipsausscheidung.Setzt man eine starke Sulfatreduktion in Rechnung,so würden die von G.RICHTER-BERNBURG (1960) ermittelten Werte eher erklärlich sein,da sich je nach Stärke der Sulfatreduktion der Beginn der Gipsausscheidung gegen höhere Werte verschiebt und die Spanne zwischen Beginn der Gipsausscheidung und dem Beginn der Steinsalzausscheidung immer kleiner wird.Im gleichen Sinne wirkt auch der Entzug von Ca aus dem Meerwasser durch Zufuhr bikarbonatischer Lösungen oder der Entzug bei der CO_2-Entstehung im Gefolge der Sulfatreduktion.Der höhere Wert für die letzte Ausscheidungsphase ließe sich zwanglos durch die geringere Intensität der Verdunstung bei zunehmender Konzentration (Dampfdruckabnahme) erklären.

Da die Vorstellung einer solch riesigen vorkonzentrierten Meerwassermenge bezweifelt werden könnte,sei folgende Rechnung durchgeführt,in der das deutsche Zechsteinbecken als abgeschlossenes Becken angesehen wird, in das normales Meerwasser einfloß und dort konzentriert wurde.

Ein Becken von 1 m^3 Inhalt wird bei laufendem Meerwassernachfluß eingedunstet.Bei Vernachlässigung der Dichten wurden bei einem Konzentrationsstand von n = 10 10 m^3 Meerwasser verdunstet.Die bis zu diesem Zeitpunkt an Gips ausgeschiedene Menge beträgt lediglich 0,007 m^3.

Mit dieser Konzentration kann etwa die erste Steinsalzausscheidung beginnen.Die Kalisalzausscheidung dürfte bei etwa n = 60 beginnen.Bei diesen Konzentrationspunkt wurden 60 m^3 Meerwasser eingedunstet.Ausgefallen sind 0,039 m^3 Gips,sowie 0,776 m^3 Steinsalz.In der Lösung befinden sich noch 400 Kilo weitere Salze.Bei einer durchschnittlichen Dichte von 2 wird alles auskristallisiert und damit das Becken aufgefüllt sein,da die letztausgeschiedenen Salze noch reichlich Hydratwasser führen.

Bei diesem Modell werden demnach vor der ersten Steinsalzausscheidung rund 17 % der Wassermenge verdunstet

und nach Beginn der Steinsalzausscheidung 83 %.Nach der Berechnung von G.RICHTER-BERNBURG (1960) ergeben sich aber nur 14-20 % dafür,sodaß also dieses Modell sicher nicht in Frage kommen kann,sondern nur das zuerst aufgezeigte.

Nach Meinung des Verfassers lässt sich daher ziemlich sicher aussagen,daß die Karbonatgehalte des Basal-Anhydrits nicht als normale Ausscheidungen aus frischem Meerwasser anzusehen sind,daß vielmehr bei Beginn der Gipsausscheidung schon hohe Konzentrationen vorlagen, die vor allem durch die Sulfatreduktion bewirkt wurden, was sich auch in der relativ geringen Menge und der sehr kurzen Dauer der Gipsausscheidung zeigt.

Der Verfasser muß noch auf eine weitere Deutungsmöglichkeit für die Karbonate des Basal-Anhydrits hinweisen. Nach den bei der Karbonatausscheidung dargelegten Möglichkeiten könnte der gesamte Basal-Anhydrit auch der letzten Konzentrierung der Lösungen vor der Steinsalzausscheidung entsprechen,wenn aus den Vorbecken lösungen geliefert wurden,aus denen der Gips schon großenteils ausgefällt war.Bei einem Ausscheidungsbeginn des Gipses von n = 1,6 ergibt sich eine im Vergleich zur Gipsausscheidung relativ starke Karbonatausscheidung. Diese Annahme würde allerdings eine Sulfatreduktion ausschließen,da diese den Beginn der Gipsausscheidung gegen höhere Konzentrationen verschiebt,wodurch die Karbonate schon vor dem Gips fast völlig ausfallen würden.

O.BRAITSCH (1962,S.146) gibt für den Anhydritgehalt im Staßfurtflöz im Beckeninnern (Staßfurt,Hildesheim) 18 %, im Südharzgebiet 10 % und am Beckenrand (Eichsfeld und Königshall-Hindenburg) 5 % an.Dies kann durchaus in Einklang stehen mit einer stärkeren Sulfatreduktion im Beckeninnern.Da ja die Sulfatreduktion direkt die Gipsausscheidung nicht beeinträchtigt (indirekt wohl durch die Entstehung von Karbonaten) wird durch die Sulfatreduktion vor allem die Ca-Sulfatausscheidung in höhere Konzentrationsbereiche verschoben.Je höher also die Sulfatreduktion,desto höher auch der Ca-Sulfatgehalt bei

höheren Konzentrationen.

Es darf nun in Zechsteinbecken jedoch keineswegs aus der Größe der Sulfatreduktion auf das Defizit an Mg-Sulfaten geschlossen werden, da dieses auch durch die Entfernung von Mg aus der Lösung (Dolomitisierung) bestimmt wird. In Beckenrandnähe besteht dazu wesentlich stärker die Möglichkeit. Fehlt im Beckeninnern die Möglichkeit der Mg-Verarmung oder ist sie nur gering, so wird auch eine sehr starke Sulfatreduktion nicht ausreichen, den gleichen Effekt zu erzielen, der aus der Kombination einer schwächeren Sulfatreduktion mit einer entsprechenden Mg-Verarmung im Randgebiet entsteht.

Auf den möglichen Zusammenhang der Polyhalitregion (der dem oben dargestellten vollkommen entspricht) mit der Sulfatreduktion hat der Verfasser schon an anderer Stelle hingewiesen.

b. Der Zechstein 1 (Werra-Serie)

Der Verfasser hat die Besprechung dieses Zyklus, der älter als die Staßfurt-Serie ist, mit Absicht zurückgestellt, da dieser den gleichen Charakter, jedoch nur abgeschwächt aufweist.

Für den Werra-Anhydrit ist ebenfalls eine starke Bitumenführung gegeben. Die Karbonatgehalte liegen jedoch niedriger als im Basalanhydrit (3-16 %, im Mittel 7 % nach W. JUNG und G. KNITZSCHKE 1960), zumindest soweit es das SE-Harzvorland betrifft. Die Anhydritmächtigkeit ist allerdings bedeutend stärker. Da im oberen Teil der Werra-Serie eine rückläufige Konzentrationsänderung gesichert erscheint, muß in diesem Zyklus ein Rückstrom angenommen werden. Ob dieser immer oder nur im oberen Teil der Serie vorlag, ist fraglich.

Wegen dieser Fakten ist eine sichere Deutung der q-Werte schwieriger als in der Staßfurt-Serie, da bei einem starken Rückstrom relativ frische Meerwassermengen zumindest weiter in das Becken gelangen können und durch den Abtransport der veränderten Lösungen und Ersatz durch frische sich auch bei stärkerer Sulfatreduktion

keine höheren Sr-Konzentrationen ergeben können. Ebenso ist möglich, daß die Sulfatreduktion überhaupt geringer war.

Aus dem Werra-Anhydrit hat der Verfasser verschiedene Proben aus dem Bereich der Sulfatwälle bearbeitet. Es sind dies:

Nr.440 (q=3,3) / 441 (5,1) von Stadtoldendorf

Nr.425 (3,3) / 426 (0,6) / 428 (4,1) / 429 (4,2) / 430 (3,9) / 431 (3,9) / 432 (2,8) / 433 (2,9) / 434 (3,6) / 435 (3,0) / 436 (2,6) / 437 (2,0) diese Proben stammen alle vom südwestlichen Harzrand aus dem Bereich der Eichsfeldschwelle.

Nr.712 (6,1) / 872 (4,8) / 873 (8,2) / 874 (4,7) von Krölpa bei Pößneck/Thür.

Nr.708 (4,2) Unterwellenborn bei Saalfeld/Thür.

Nr.694 (14,7) Schmerbach/Kr.Gotha/Thür.

Die niedrigsten Werte liegen von der Eichsfeldschwelle vor. Wenn auch die Probe Nr.426 mit q=0,6 aus dem Rahmen fällt, so ist ein q-Wert von 2 im Vergleich mit dem Pariser Becken sicher als richtig anzusehen. Das Mittel der 12 Werte ergibt 3,1 ± 1,0 (± 32 %). Zum Vergleich sei nochmals der Mittelwert der Proben von Förste, also aus genau dem gleichen Gebiet, angeführt, der mit q = 5,0 wesentlich höher lag (Staßfurt-Serie). Eine Beeinflußung dieser Proben durch Veränderungen des Meerwassers dürfte nur in geringem Maße gegeben sein, es sei denn ein gewisser Ausgleich zwischen Sulfatreduktion im Becken und der Zufuhr sulfathaltiger Lösungen hätte stattgefunden. Solche Vermutungen sind beim jetzigen Stand der Kenntnisse noch völlig hypothetisch. Andererseits muß aber bei Beurteilung der q-Werte in lokalem Rahmen auch an solche Möglichkeiten gedacht werden.

Die beiden Werte von Stadtoldendorf liegen höher als die von der Eichsfeldschwelle und wesentlich höher noch die Werte aus Süd-Thüringen. Der Mittelwert der sechs Proben von q = 4,2-14,7 beträgt 7,1 ± 3,6 (± 51 %). Der hohe Wert der Streuung besagt schon, daß es sich keineswegs um einheitliche Sedimente handelt, sondern verschie-

demartige Einflüße vorliegen.Eine Ausdeutung der einzelnen Proben würde daher zu weit gehen.Als sicher darf man wohl annehmen,daß in diesem Raum Festlandszuflüsse mit berücksichtigt werden müssen.

Eine direkte Parallelisierung dieser Sulfatwälle ist keineswegs angängig.Die Lage der Sulfatwälle ist vom Konzentrationsmaximum abhängig,das sich mit der Lösungshöhe und den Festlandszuflüssen ändern kann.Durch die Mächtigkeit der Sedimentation in den Sulfatwällen innerhalb kurzer Zeit können diese weitaus kürzeren Eindunstungsabschnitten entsprechen als dem gesamten Konzentrationsbereich der Gipsausscheidung.Je nach den Änderungen der Lösungshöhe,lokalen stärkeren Hebungs- und Senkungstendenzen und Änderungen der Zuflüsse oder ihrer Richtungen,können solche Sulfatwälle in ihrer Hauptmasse relativ kurzen Epochen entsprechen,die an verschiedenen Orten verschiedenen Zeiten und damit auch verschiedenen Gesamtkonzentrationen gleichzusetzen sind.Damit ist es möglich,daß die Sulfatwälle verschiedene q-Werte aufweisen,auch wenn ein direktes Übergreifen der Lösungsveränderungen im landwärtigen Bereich nicht festzustellen ist.

Aus dem Beckeninnern stehen die Werte von W.JUNG und G.KNITZSCHKE (1960) aus dem SE-Harzvorland zur Verfügung.Der Verfasser hat folgende Proben bearbeitet:

Nr.770 (5,1) / 771 (6,2) / 772 (3,8) von Sangerhausen.

Nr.671 (4,4) / 672 (4,6) / 673 (7,8) / 675 (6,4) / 677 (4,3) / 669 (7,4) von Niederröblingen (Wansfelder Mulde).Die genaue Herkunft war leider nicht zu erfahren,weshalb auch der Basal-Anhydrit in Betracht kommen könnte (der Hauptanhydrit scheidet wegen der Bitumenführung und der zu hohen q-Werte völlig aus).Nach der Höhe der q-Werte ist am ehesten der Werra-Anhydrit in Betracht zu ziehen.

Die beiden ersten Werte von Sangerhausen entstammen dem unteren Werra-Anhydrit,während Nr.772 direkt über dem

Werra-Steinsalz entnommen wurde. Mit ihrem niedrigen q-Wert steht diese in Einklang mit der rückläufigen Entwicklung im oberen Werra-Anhydrit, besitzt als Einzelprobe aber keine Aussagekraft.

Die Werte von Sangerhausen liegen zwar etwas niedriger als die aus den südlicher liegenden Bohrungen (W. JUNG und G. KNITZSCHKE 1960), stehen aber doch in einer vergleichbaren Größenordnung. Bei den Sr-Werten handelt es sich ebenso wie bei den gesamten Analysen um Durchschnittswerte, was zur Vorsicht bei der Auswertung zwingt, da sich unter einem mittleren q-Wert sehr extreme Möglichkeiten verbergen können.

Die aus den Werten von W. JUNG und G. KNITZSCHKE (1960) errechneten q-Werte sind in Abb. 12 dargestellt. W. JUNG befasste sich vor allem mit der Feinstratigraphie, die er durch eine texturelle Gliederung der Anhydritgesteine durchführte. Im Prinzip beruht die Gliederung dabei wesentlich auf der Unterscheidung zwischen gestreiften und gebänderten Anhydriten einerseits und gemaserten, geaderten und marmorierten Anhydriten andererseits (Nomenklatur nach W. JUNG 1958; die letzteren Typen werden meist als geflasert bezeichnet). Nach der Meinung von W. JUNG beruhen diese Unterschiede letztlich auf der mehr oder weniger starken Umbildung von ursprünglich gleichmäßig wechselgelagerten Karbonat- und Anhydritlagen.

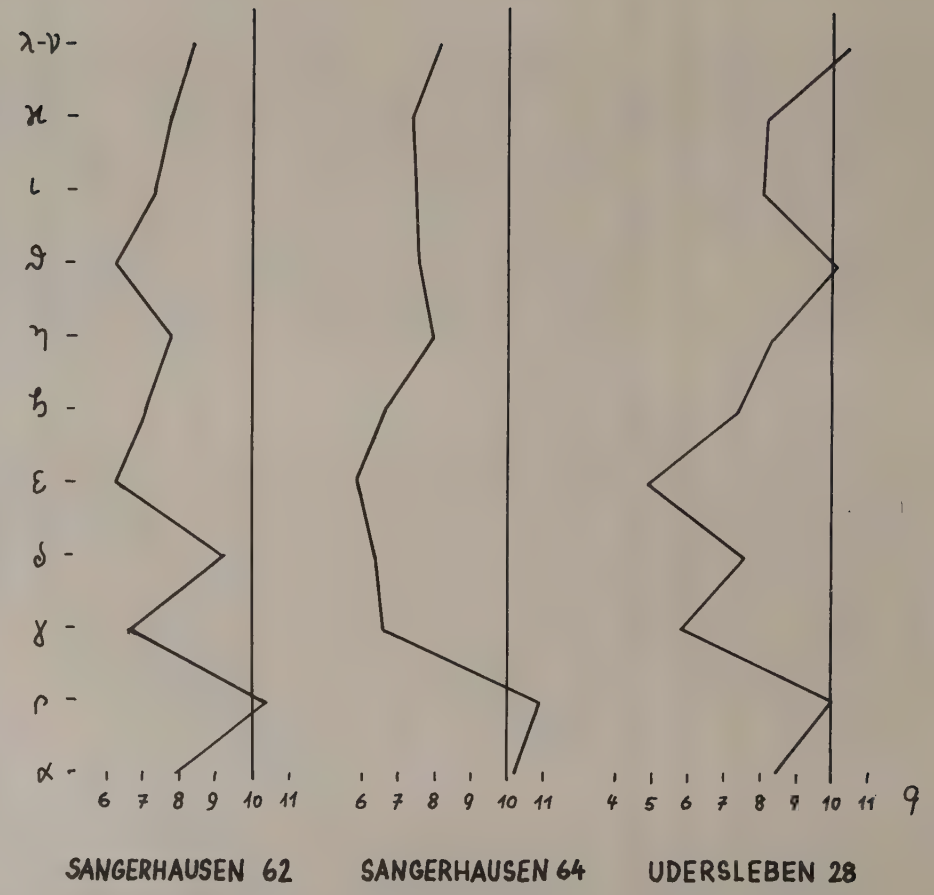
In den dargestellten Profilen (Abb. 12) entsprechen in den Zonen alpha bis zeta den geflaserten Anhydriten höhere q-Werte (bei Zone delta der Bohrung Sangerhausen 64 liegt ein größerer Kernverlust vor, der die Werte verfälscht), während die feingestreiften Anhydrite niedrigere q-Werte aufweisen. Oberhalb dieser Zonen lässt sich der Vergleich nicht mehr durchführen, allerdings ist die bis zur Zone zeta konforme Entwicklung der q-Werte in den drei Bohrungen in den höheren Zonen nach den einzelnen Bohrungen verschieden, sodaß mit unruhigeren Verhältnissen gerechnet werden kann, die das Bild verschleiern.

Auch für den Basal-Anhydrit aus dem gleichen Gebiet lässt sich dieser Vergleich durchführen. In allen drei von W. JUNG und G. KNITZSCHKE (1961) bearbeiteten Bohrungen ist die Zone alpha wesentlich feiner gestreift und weist jeweils die niedrigsten q-Werte auf. Die Zonen beta und gamma sind geflasert (nach W. JUNG 1958, gemasert und gestreift). Die Ausbildung ist zwar etwas unterschiedlich, insgesamt aber gilt, daß die Schichtung wesentlich gröber ist als in der Zone alpha und ebenso der q-Wert entsprechend höher liegt. Bezeichnend ist es, daß in der Zone gamma im Hangenden eine geringmächtige Zone wieder fein gestreift ist. In einer der Bohrungen liegt auch der durchschnittliche q-Wert der Zone gamma wieder niedriger als in Zone beta. Wie schon betont, handelt es sich um Durchschnittswerte.

Es scheint also, daß die feingestreiften Anhydrite bei niedrigeren q-Werten, als geringeren Konzentrationsbedingungen als die geflaserten Anhydrite entstanden sind. Das steht nun in einem scheinbaren Widerspruch zu den Folgerungen von W. JUNG und G. KNITZSCHKE (1960), die primär gleiche Textur fordern, sodaß bei Annahme der primär gleichen Textur die Ursache der Übergänge mit den Konzentrationsbedingungen der Ablagerung verknüpft sein muß. Eine Möglichkeit dazu sieht der Verfasser in der jetzt nicht mehr nachweisbaren Ausscheidung von Steinsalz.

Durch die Sulfatreduktion wird die Ca-Sulfatausscheidung nach höheren Konzentrationswerten verschoben, sodaß es möglich ist, daß die in Werra- und Basal-Anhydrit vorliegende Ausscheidung teilweise bis in die beginnende Steinsalzausscheidung reichte. Nimmt man Gips als Erstausscheidung an, und es gibt keinen Beweis dagegen, so ist es nach aller Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß die Umbildung von Gips in Anhydrit dort zuerst erfolgt, wo Steinsalz vorliegt, sei es in ganz vereinzelten xx oder Porenlösungen oder sei es in stärkeren Lagen. Es muß sich dabei nicht unbedingt um primäre Unterschiede handeln (sodaß auch der Zusammenhang mit dem

ABB. 12



q-WERTE DER VON JUNG U. KNITZSCHKE BEARBEITETEN BOHRUNGEN IM WERRA-ANHYDRIT

q-Wert nicht immer gegeben zu sein braucht),da auch Unterschiede in der Wegsamkeit durch das Porenvolumen und die vertikale Abdichtung durch die Bitumenlagen in Frage kommen.Es ist allerdings auch möglich,daß gerade diese Abdichtung die unterschiedlichen NaCl-Gehalte in den Porenlösungen konserviert hat.

Liegt nur sehr wenig Steinsalz vor,so wird die Umwandlung relativ rasch in einem kleinen Bereich erfolgen, durch die entstehenden Wassermengen wird die NaCl-Konzentration verringert und die Umwandlung von Gips in Anhydrit verlangsamt.Im Kernpunkt der beginnenden Umwandlung kann durch das rasche Wachstum der Anhydritxx eine Verschiebung der Fremdsubstanzen zu den Rändern hin erfolgen.Bei der Verlangsamung der Umwandlung wird diese Möglichkeit der Verschiebung geringer sein, es ist dann auch damit zu rechnen,daß die Umwandlung mehr oder weniger gleichzeitig im gesamten Gestein verläuft und die Verschiebungsmöglichkeiten sich gegenseitig aufheben.Je nach Menge des anwesenden Steinsalzes könnten so die Perlen oder Knoten entstehen (die ja auch nach der Schichtung gehen,also einem etwas höheren NaCl-Gehalt zwischen geringeren entsprechen könnten),bzw. bei großen Mengen an Steinsalz wird die Umwandlung im ganzen Gestein ziemlich gleichzeitig verlaufen.Durch die entstehenden Wassermengen wird eine gewisse Beweglichkeit ermöglicht,die zu einer gänzlichen Verwischung der ursprünglichen Texturen führt.

Im Gegensatz zu E.von HOYNINGEN-HUENE (Diskussionsbemerkung zu W.JUNG 1958 a) ist der Verfasser der Meinung,daß die verschiedenen Anhydritstrukturen keinen Beweis für die primäre Natur des Anhydrits darstellen, sondern auch durch die unterschiedlichen NaCl-Gehalte und die damit unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen verursacht sein können.

Die Umwandlung von Gips in Anhydrit ist wohl die wahrscheinlichste Ursache der von W.JUNG festgestellten Konkretionsbildung.Selbst für eine Anhydritausscheidung aus der Lösung dürfte kaum ein Anlaß zu einer Konkre-

tionsbildung vorliegen,wie der primäre Gips auch keine Neigung zur Porphyroblastenbildung zeigt.Für die Konkretionsbildung aus Anhydrit stünde noch die Erklärung der Ursache aus.

Auf Grund seiner Beobachtungen und vor allem der Annahme der Konkretionsbildung aus Anhydrit forderte W.JUNG (1958),daß die Konkretionsbildung nur erfolgen konnte "als das Gestein noch als weicher Schlamm vorgelegen hat".Bei der Annahme der Umwandlung von Gips in Anhydrit entfällt dies.Eine Aussage über den Zeitpunkt der Konkretionsbildung und der Umwandlung von Gips in Anhydrit ergibt sich dabei in keiner Weise.

A.G.HERRMANN (Diskussionsbemerkung zu W.JUNG 1958a) hat den Sr-Gehalt im Kern und in den Randzonen zweier Anhydritkonkretionen untersucht.Obwohl die Durchschnittswerte unter q = 5 liegen,findet sich in den Randzonen zusammen mit dem Maximum an Karbonat und Rückstand das Maximum an Sr (q = 6).Es lässt sich daraus folgern,daß über ein q von etwa 3-4 (isomorpher Einbau) die restlichen Mengen als eigene Sr-Mineralien vorliegen müssen, die bei der Anhydritkristallisation zusammen mit den Karbonaten verschoben wurden.Bei den überhaupt noch nicht als anormal anzusehenden q-Werten ist dabei an eine Coelestinbeimischung kaum zu denken.Eine Strontianitbeimischung entsprechend der anzunehmenden Sulfatreduktion ist weitaus wahrscheinlicher.Diese kann allerdings durch den Parallelverlauf von Karbonat- und Sr-Gehalt nicht bewiesen werden,da dieser verschiedene Verhältnisse aufweist und auch nur durch die gleichzeitige Verschiebung aller Fremdmineralien bei der Anhydritbildung zustande kommt.

c. Der Zechstein 3 (Leine-Serie)

Der Haupt-Anhydrit des Zechstein 3 ist von den beiden vorhergehend besprochenen Anhydritablagerungen völlig verschieden.Als mögliche Ursache könnte erscheinen,daß das ursprünglich sehr tiefe Becken durch die Ablagerungen des Zechstein 1 und 2 weitgehend aufgefüllt und ver-

flacht war.

Waren im Werra- und Basal-Anhydrit die bituminösen Einlagerungen immer vorhanden und bedeutend,so sind diese im Haupt-Anhydrit nur sehr gering.Demgemäß lässt sich für den Haupt-Anhydrit eine Sulfatreduktion weitgehend ausschließen.Bemerkenswert ist in den von W.JUNG und G. KNITZSCHKE (1961) bearbeiteten Bohrungen des SE-Harzvorlandes ein gegenüber dem Werra- und Basal-Anhydrit höherer Karbonatgehalt (18 % im Mittel gegenüber 9 % für den Werra- und 15 % für den Basal-Anhydrit),der allerdings sehr stark streut (zwischen 7 und 50 %).Die höchsten Werte liegen dabei an der Basis.Zusammen mit dem unterlagernden Plattendolomit übersteigen diese Karbonatgehalte wesentlich das im Meerwasser gegebene Verhältnis,weshalb entweder mit starken Festlandszuflüssen oder einem starken Rückstrom in den offenen Ozean zu rechnen ist.

Nimmt man einen Ausscheidungsbeginn bei n = 1,6 an,so lassen sich die hohen Karbonatgehalte in diesem Gebiet, die nicht für den gesamten Hauptanhydrit charakteristisch sein dürften (die vom Verfasser untersuchten Proben weisen fast keine oder auf der Eichsfeldschwelle nur geringe Karbonatgehalte auf),auch damit erklären, daß hier die höchsten Konzentrationswerte im gesamten Becken vorlagen und mit den letzten ausgeschiedenen Gipsmengen relativ große Karbonatmengen zur Ausscheidung kamen,wie es im Kapitel über die Karbonatausscheidung dargelegt wurde.

Mit dem würde in Einklang stehen,daß die aus den Werten von W.JUNG und G.KNITZSCHKE (1961) errechneten q-Werte für den Hauptanhydrit im SE-Harzvorland alle höher liegen als die vom Verfasser bearbeiteten Proben (q = 2,7-6,4;Durchschnitt 3,5-4 / q = 4,6-8,1;Durchschnitt etwa 6 / q = 3,3-5,5;Durchschnitt etwa 4,5 in den drei bearbeiteten Bohrungen).Wenn auch nicht streng (Durchschnittswerte!),so fallen die höheren q-Werte doch mit höheren Karbonatgehalten zusammen.Dafür kommen jedoch noch weiter in Frage die Mitwirkung el-

ner Strontianitausscheidung oder die Zufuhr von bikarbonatischen Festlandslösungen.Die letzte Möglichkeit erscheint dem Verfasser am wahrscheinlichsten.

Vom Verfasser wurden folgende Proben bearbeitet:

Nr.551 (1,9) / 552 (2,9) / 548 (1,9) von Sperenberg/ Kreis Zossen/Mark Brandenburg

Nr.627 (1,4) / 632 (2,0) / 667 (1,4) / 668 (1,7) von Weenzen bei Alfeld/Leine

Nr.419 (1,5) / 423 (1,7) / 424 (2,4) vom SW-Harzrand (Eichsfeldschwelle)

Nr.768 (5,4) / 769 (4,0) von Sondershausen/Südharz.

Die Streuungen der Werte liegen zwischen 16 % (Weenzen) und 21 % (Sperenberg und SW-Harzrand).Abgesehen vom Süd- udn Südostharzgebiet handelt es sich also um eine gleichmäßige und ruhige Entwicklung.

Die beiden Proben des Verfassers von Sondershausen zeigen durch ihre Höhe,daß bei dem Vergleich mit den Werten von W.JUNG und G.KNITZSCHKE (1961) kein merklicher absoluter Fehler in den Bestimmungen vorliegen dürfte.

Charakteristisch ist für den Haupt-Anhydrit im SE-Harzvorland die Führung von Magnesit und Dolomit,während Calcit praktisch nicht auftritt.Wie an anderer Stelle schon erwähnt,könnte dies auch auf einen erhöhten Sulfatgehalt deuten.

Wenn auch im Falle von Weenzen durch die bei der Reduzierung von Gips zu Schwefel abgelaufenen Vorgänge,die für das Vorkommen charakteristisch sind,eine eventuelle Reduzierung der Sr-Gehalte in Frage kommen könnte,so kann der Verfasser diese in Übereinstimmung mit den anderen Proben und insgesamt durch die Ähnlichkeit mit einer ganzen Reihe von Proben aus dem Pariser Becken nur als primär ansehen.

Es ist von wesentlicher Bedeutung für die gesamten Sr-Gehalte in Ca-Sulfatgesteinen zu klären,ob diese niedrigen Gehalte einer normalen Ausscheidung aus unverändertem Meerwasser entsprechen oder die Lösungen eine Veränderung erfahren haben,wobei hier nur Zuflüsse mit we-

sentlichem Sulfat- oder Ca-Sulfatgehalt in Frage kommen können.

In Übereinstimmung mit den Proben aus dem Pariser Becken möchte der Verfasser eine normale Ausscheidung für möglich halten, auch wenn dies bedeutet, daß praktisch alle Sr-Gehalte in Ca-Sulfatgesteinen über einem Wert von q = 3-4 nicht einer normalen Ausscheidung entsprechen. Im Falle des Hauptanhydrits ist die Aufarbeitung älterer Ca-Sulfatgesteine der vorhergehenden Zyklen nicht auszuschließen, im Pariser Becken erscheint dies jedoch sehr unwahrscheinlich, zumal eindeutig der Zufluß bikarbonatischer Lösungen gesichert ist.

d. Der mittlere Muschelkalk

Die hier gemachten Angaben beziehen sich nur auf den mittleren Muschelkalk in Württemberg, Baden, Lothringen und Saarland. Wieweit einzelne Deutungen auch auf andere Gebiete zutreffen, ist hier nicht Gegenstand der Diskussion. Einzelheiten der Gliederung sind bei L. van Werveke und G. MÜLLER (1960) ersichtlich.

Der mittlere Muschelkalk stellt eine Abfolge von normal marinen Verhältnissen (unterer Muschelkalk) über eine zunehmende Konzentration bis zur Steinsalzablagerung, über schwächere Konzentrationen (Hauptanhydrit und dolomitische Hauptregion) zu normal marinen Sedimenten im oberen Muschelkalk dar.

Die Gliederung L. van WERVEKES (1917) ist auch heute noch die beste. Das Liegende bilden in den Randgebieten bunte Mergel und im Beckeninnern die "mausgrauen Dolomite" von E. SCHACHL (1954). Darüber folgt einheitlich im gesamten Becken der Grundanhydrit (= untere Sulfatzone von E. SCHACHL 1954). Die Steinsalzausscheidungen und die Zwischenbildungen zeigen wieder verschiedenes Verhalten von Randgebieten und Beckenzentrum. Im Beckenzentrum findet sich Steinsalz und weiter Mischsedimente von Ca-Sulfat, Karbonaten und Ton, während in den Randgebieten Sedimentation von bunten Mergeln erfolgt. Darüber findet sich wieder im gesamten Becken der Hauptanhydrit, der

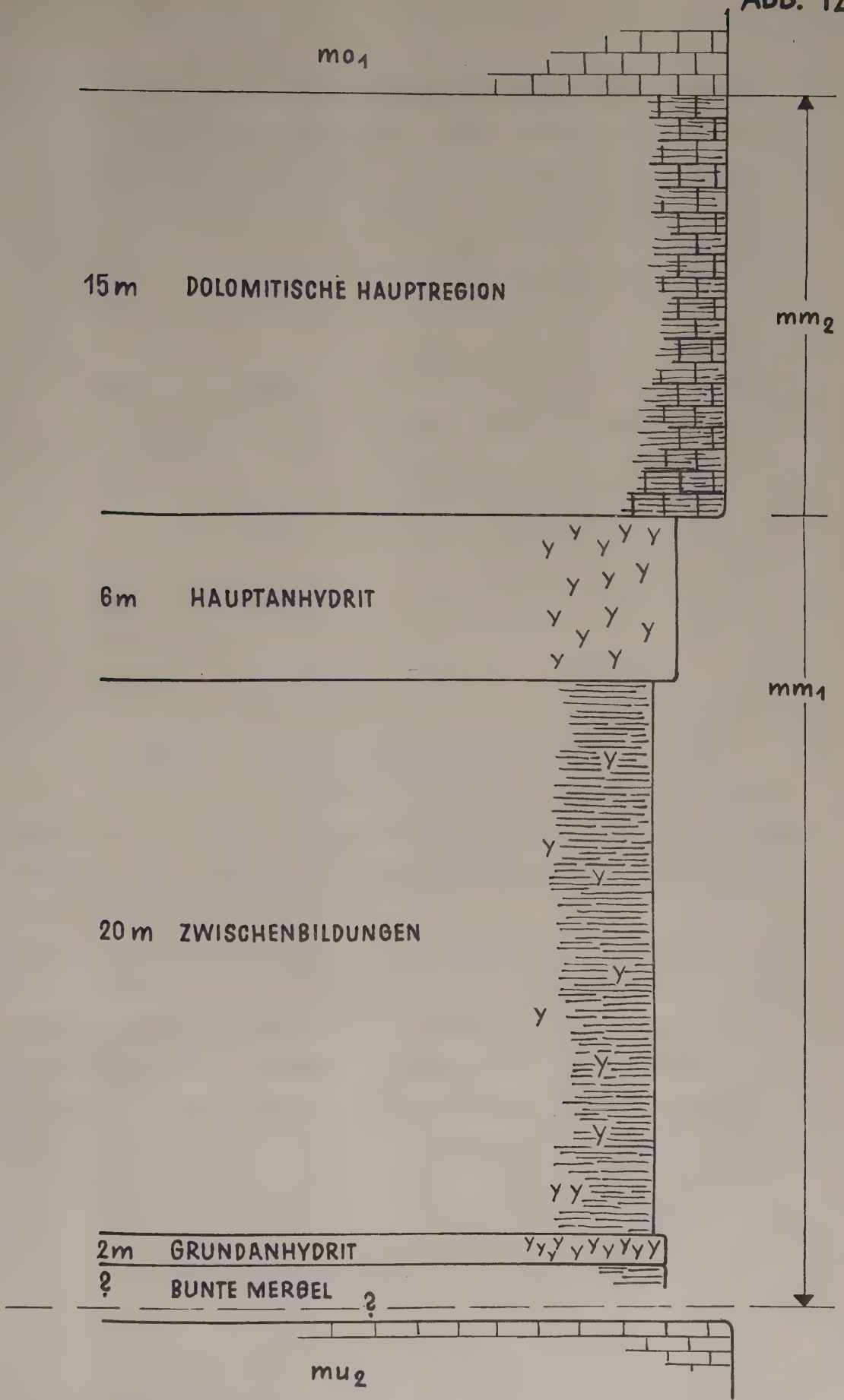
von der Dolomitischen Hauptregion (obere Dolomitrone von E.SCHACHL 1954) überlagert wird.

So sehr der Verfasser die sehr gute Bearbeitung des Beckeninnern durch E.SCHACHL (1954) erwähnen muß, muß der Verfasser doch der von ihm gewählten Bezeichnung "obere Salinarzone" widersprechen, die bei E.SCHACHL (1954) die Zwischenbildungen und den Hauptanhydrit von L.van WERVEKE (1903) umfassen. Im Beckeninnern sind die Sedimente zwar einander ähnlich, entsprechen aber sehr verschiedenen Bedingungen. Die Zwischenbildungen sind das Produkt einer Regressionsphase, während der Hauptanhydrit ebenso eindeutig eine starke Transgression anzeigt. Da die Zwischenbildungen im Beckeninnern schon von den früheren Bearbeitern ausgeschieden wurden, sollte dieser Begriff unbedingt erhalten bleiben. Einer Beschränkung der Bezeichnung "obere Salinarzone" auf den Hauptanhydrit hätte der Verfasser nichts entgegenzusetzen.

Letzte Ursache der salinaren Periode im mittleren Muschelkalk ist die Umstellung der Meerwasserzufuhr von der Oberschlesischen Pforte im unteren Muschelkalk nach der Burgundischen Pforte im oberen Muschelkalk (R.BRINKMANN 1954 und S.von BUBNOFF 1956). Ob die Lösungen im unteren Teil des mittleren Muschelkalks noch über die Oberschlesische Pforte geliefert wurden, lässt sich nicht angeben, sicher ist aber, daß mit Beginn des Hauptanhydrits über die Burgundische Pforte ein immer stärkerer Meerwasserstrom erfolgt, der sich in einer abnehmenden Konzentrationsentwicklung abbildet.

Sowohl nach R.BRINKMANN (1954) wie auch S.von BUBNOFF (1956) hatte der untere Muschelkalk ein sehr ausgeglichenes und flaches Relief gestrichen, das teilweise Faltencharakter aufwies. Es besteht keine Notwendigkeit eine Änderung dieser Verhältnisse anzunehmen, die eigenen Bewegungen in Betracht, die sich abzeichnenden Unregelmäßigkeiten sich auf andere Faktoren zurückführen lassen.

ABB. 12a



SCHEMATISCHES PROFIL DURCH DEN MITTLEREN MUSCHELKALK NACH DEN AUFSCHLÜSSEN IN SAARFELS

KARBONATGESTEIN TONE+MERGEL YY GIPS

Nach dem Ende des unteren Muschelkalks fand zunächst eine starke Regression statt. Diese zeigt sich in sehr ausgedehnten Randgebieten (Saarland und Lothringen) in einer Folge bunter Mergel (bis zu wenigstens 20 m in Rohrbach-les-Bitsch bei Saargemünd). Da die Einlagerung von klastischem Material in diesen Gebieten auch schon im unteren Muschelkalk erfolgte, handelt es sich wohl ziemlich eindeutig um eine mehr oder weniger starke Schließung der Oberschlesischen Pforte und keineswegs um eine epirogene Heraushebung der Randgebiete. Es sei jedoch betont, daß diese Sedimentation terrigenen Materials durch die verschiedenen Mächtigkeiten und wahrscheinlich auch bestimmte Ablagerungsströme durchaus in der Lage war, die ebene Oberfläche des unteren Muschelkalks zu verändern und mehr oder weniger starke Reliefunterschiede zu schaffen.

Im Beckeninnern findet in dieser Zeit Sedimentation von Dolomiten statt, teilweise schon von Gips, bevorzugt in Richtung der Schweizer Vorkommen, sodaß es nicht ganz unberechtigt erscheinen dürfte, dort die stärkste Konzentration, also die größte Entfernung von der Schwellenregion zu sehen, die danach noch in der Oberschlesischen Pforte gelegen hätte.

Nachdem bisher ziemlich normale Meerwasserzuflüsse in das Becken geliefert wurden, setzte anscheinend mit der neuerlichen Transgression ein Zufluß schon etwas vorkonzentrierter Lösungen ein, oder die Transgression erfolgte so langsam, daß ein bestimmtes höheres Konzentrationsstadium nicht mehr unterschritten wurde. Das ist zu ersehen aus Basissedimenten mit hohem q-Wert, die noch eingehend besprochen werden. Da die darauffolgenden q-Werte alle ein bestimmtes Niveau nicht unterschreiten, ist ein Nachfluß schon vorkonzentrierter Lösungen wahrscheinlich.

Die Transgression überdeckte das gesamte Becken und führte zur Ablagerung des Grundanhydrits in einer sehr gleichbleibenden Ausbildung vom Beckenrand zum Beckeninnern. In allen bekannten Aufschlüssen trifft die glei-

ohe Mächtigkeit von 2-3 m mit der gleichen Ausbildung einer unteren feingeschichteten Abteilung und einer oberen mit abweichender Ausbildung an.Es ist dies ein Charakteristikum des sehr flachen Beckens,das wahrscheinlich ohne größere weitere Zuflüsse in diesem Stadium einsetzte.Jedenfalls lassen sich keine Konzentrationsunterschiede zwischen Rand und Beckeninnern nachweisen,sodaß auch kaum Differenzierungen in der Stärke der Ablagerungen möglich sind.

Die auffallend gute rhytmische Schichtung kann auf zwei Möglichkeiten zurückgeführt werden.In Frage kommt entweder eine Überschichtung durch Festlandszuflüsse in der Jahreszeit der geringeren Verdunstung oder eine Überschichtung mit frischem Meerwasser,falls der Nachfluß bei starker Verdunstung nicht ausreichte und der Wasserspiegel dadurch unter Ozeanniveau sank.Da für die Aufschüttung der relativ großen klastischen Sedimentmengen in den Randgebieten vor dieser Periode eine entsprechende Menge an Festlandszuflüssen zu erwarten ist,neigt der Verfasser dazu,auch für die Rhytmenbildung diese Festlandszuflüsse verantwortlich zu machen.

Nach der ersten Steinsalzausscheidung,die einheitlich bis in die Beckenrandgebiete nachzuweisen ist,wenn auch mit starken Mengenunterschieden,findet eventuell nach einzelnen Meerwassernachschüben,die sich bis in die Randgebiete als geringmächtige Sulfatablagerung bemerkbar machen (die aber auch durch die Festlandszuflüsse bei einer geringen Regression infolge der Eindunstung durch Aufarbeitung der randlichsten Gipsablagerungen erklärt werden können), eine stärkere Regression statt.Im wesentlichen dürfte dies allein auf einer starken Schrumpfung des Lösungsinhaltes bei Wegfall der Meerwasserzufuhr beruhen.Im Beckeninnern zeigt sich diese Phase wahrscheinlich zunächst noch in einer weiteren Bildung und Umbildung der Steinsalzlager,während randlich die Sedimentation von bunten Mergeln mit einer veränderlichen Gipskomponente erfolgte.Im Beckeninnern stellte sich offensichtlich ein gewisses Gleichgewicht

zwischen Verdunstung und Festlandszuflüssen ein, das eine Konzentrierung über die beginnende Steinsalzausscheidung hinaus verhinderte, was einen gewißen Rückschluß auf eine nur mäßig hohe Temperatur zuläßt.

Wenn auch die erste Steinsalzausscheidung sich im ganzen Becken bemerkt machte, so fand doch, bedingt durch die Festlandszuflüsse und die weitergehende Volumeneinengung, eine Konzentrierung der Steinsalzmassen im Beckeninnern statt, wobei die erwähnten Differenzierungen des Untergrundes eine Hauptverteilung auf bestimmte Gebiete durchaus bewirkt haben können. Charakteristisch für den ersten Teil dieser wechselhaften Bedingungen bei fast völligem Abschluß von Meerwassernachflüßen sind die von E.SCHACHL (1954) beschriebenen Lösungserscheinungen im Heilbronner und Kochendorfer Steinsalzvorkommen. Im Gegensatz zur Meinung H.BORCHERTS (1959), der alle Erscheinungen durch eine Entwässerung des Grundgipses nach einer erfolgten Überdeckung erklären möchte, ist der Verfasser durchaus der Meinung von E.SCHACHL (1954), der in den Umlösungsvorgängen Einwirkungen unkonzentrierter Lösungen direkt nach der Ablagerung sieht. Der Verfasser möchte allerdings nicht verneinen, daß auch zu diesem Zeitpunkt (also nach Ablagerung des unteren Salzes, aber vor der Ablagerung des Bändersalzes) die Wirkung der Entwässerungslösungen des Gipses hinzugekommen sein kann. Eine Diskussion der Einzelmerkmale ist nicht Sinn dieser Arbeit und steht anderen zu. Es darf aber vermerkt werden, daß der von H. BORCHERT (1959) angenommene Transport von Salztonschollen von unten nach oben nicht zutrifft, sondern gerade das Gegenteil der Fall ist, was auch E.SCHACHL (1954) ausreichend beschreibt. Der liegende Salzton tritt nach der ausdrücklichen Anmerkung von E.SCHACHL (1954, S.314) nur dort auf, wo kein geschichtetes Basissalz vorliegt. Da das geschichtete Basissalz als das ursprüngliche Ausgangsprodukt des unteren Salzes anzusehen ist, kann also der liegende Salzton keineswegs als primär im Liegenden gedeutet werden und der Transport von unten nach oben entspricht nicht den Gegebenheiten.

In der weiteren Folge der Zwischenbildungen macht sich im Beckeninnern nach der Steinsalzausscheidung die erwähnte Mischsedimentation von Karbonaten, Ca-Sulfaten und klastischen Komponenten bemerkbar, die vor allem aus den Festlandszuflüssen und von ihnen aufgearbeiteten randlichen Gips- und Karbonatablagerungen stammen dürften. Wenn ein Meerwasserzufluß in dieser Periode bestand, so war er wohl gering.

Die Öffnung der Burgundischen Pforte führte zu einer ziemlich schnellen und sehr weiträumigen Transgression, als deren Folge der Hauptanhydrit vorliegt. Gegen Ende des Hauptanhydrits ergibt sich (diese Beobachtungen liegen nur aus den Randgebieten vor) eine zunehmende Verdünnung der Lösungen, aus denen in einer gewissen Stillstandsperiode lediglich geringmächtige Blättermergel nachzuweisen sind. Ihnen folgt ein scharfer Schnitt in den Konzentrationen, der durch eine durchgehende geringmächtige Kalkbank dargestellt wird, die sehr wahrscheinlich einer relativ plötzlichen und großen weiteren Öffnung der Burgundischen Pforte entsprach, die große Frischwassermengen ins Becken einströmen ließen.

Nach dieser plötzlichen Öffnung muß sich wieder eine geringe Erhöhung der Konzentrationen ergeben haben, aus denen die Mergeldolomite der dolomitischen Hauptregion abgelagert wurden. Gegen deren Ende erfolgt dann eine endgültige Öffnung der Burgundischen Pforte und der letzte Konzentrationsabbau zu normal marinen Lösungen.

Bearbeitet wurden Proben aus folgenden Vorkommen:
Seckach/Baden, Obrigheim/Neckar und Altwiesloch/Baden, alle im Beckeninnern gelegen;
Saarfels, Siersburg, Ihn und Ormesheim, alle im Saarland und damit in Randnähe gelegen.

1. Der Grundanhydrit

Seckach/Baden

Die Proben von diesem Vorkommen wurden vom Verfasser in der Grube gesammelt, sodaß dieses Vorkommen als Standard für die Entwicklung im Beckeninnern gelten kann.

Im Abbau lassen sich unterscheiden:

Firstgips	6-15 m
Tonlage	0,3-1,5 m
Einbruchgips	2-3 m

Dolomite ("rauhgraue Dolomite" von E.SCHACHL 1954)

Der Einbruchgips entspricht dem Grundanhydrit und wird abgebaut.Die Tonlage ist wahrscheinlich das Äquivalent der ausgelaugten (?) Steinsalzablagerung,während der Firstgips der Gipsausscheidung in Becken über dem Steinsalz entspricht.Er ist selten bauwürdig.

Firstgips:

Nr.820 (6,3) / 821 (9,7) / 822 (6,4)

Mittelwert 7,5 ± 1,6 (± 21 %)

Einbruchgips:

Nr.818 (4,3) / 819 (5,2) / 824 (6,3) / 826 (5,3) / 829 (6,5) / 830 (5,3) / 831 (6,0) / 832 (4,5)

Mittelwert 5,4 ± 0,7 (± 14 %)

Basis des Einbruchgipses:

Nr.817 (24,8) / 827 (8,1) / 828 (13,1)

Mittelwert 15,3 ± 7,0 (± 46 %)

Die Basis der Ablagerung zeigt sehr deutlich erhöhte q-Werte,die zusammen mit einem höheren Karbonatgehalt auftreten.Die gleiche Erscheinung zeigt sich auch in Saarfels,ebenso ist sie auch beim Keuper am Übergang von Grenzdolomit zu Grundgips zu finden.Einigermaßen charakteristisch dabei ist,daß die hohen q-Werte meist nur durch eine geringe Beimischung einer oder mehrerer Lagen mit sehr hohem q-Wert bei sonst wesentlich niedrigerem q-Wert bestimmt werden.Das lässt sich aus der meist sehr hohen Streuung innerhalb der Zonen schließen. Die hohen q-Werte lassen sich auf verschiedene Weise erklären,entweder als Ausscheidungen bei hoher Konzentration oder durch die Veränderung der Lösungen durch zufließende bikarbonatische Festlandszuflüsse in Verbindung mit erhöhter Konzentration.

Allen diesen Vorkommen ist gemeinsam,daß sie an der Basis der salinaren Ablagerungen vorliegen und daß es sich

um sehr flache Meeresbecken handelt. Wie der Verfasser gezeigt hat, liegt vor dem Beginn der eigentlichen salinaren Ablagerungen im mittleren Muschelkalk eine Regression vor. Das gleiche dürfte auch für den Keuper gelten. Für diese Erscheinungen lässt sich daher in der Gesamtheit die folgende Erklärung geben. Das Konzentrationsmaximum liegt immer nahe am Rand in einem gewissen Abstand, der durch die Festlandszuflüsse bedingt wird. Gleichzeitig ist dieser Raum zwischen Konzentrationsmaximum und Festland die Zone, wo sich die Reaktionen zwischen Meerwasserlösungen und Festlandszuflüssen abspielen können. Ist nun ein solches eindunstendes Meeresbecken, das bei der geringen Tiefe ziemlich schnell höhere Konzentrationswerte annimmt, in der Ausdehnung begriffen, so verschieben sich bei der Transgression laufend Konzentrationsmaximum und Reaktionsraum mit den zufließenden bikarbonatischen Lösungen. Die Folge davon ist, daß im Profil über eine karbonatische Schicht mit hohen q-Werten normale Gipsausscheidungen mit wesentlich geringeren q Werten folgen. Je nach der Geschwindigkeit der Transgression und den Änderungen in den Zuflüssen sind die Verhältnisse in den einzelnen Fällen unterschiedlich, im Wesen jedoch sämtlich gleich.

Die beschriebenen Karbonat-Gips-Mischgesteine sind daher keineswegs als normale Übergänge zwischen Karbonat- und Gipsausscheidung aufzufassen, wie ja schon gezeigt wurde, daß höhere Karbonatgehalte zu Beginn der Gipsausscheidung nicht möglich sind, sondern sie stellen eine Faziesgrenze dar zwischen Meerwasser und Festlandszuflüssen, die durch die Transgression als Schichtung erscheint.

Die direkte Verbindung der Karbonatgehalte mit dem hohen q-Wert muß dabei nicht direkt gegeben sein, beide können auch nebeneinander vorliegen. Durch die Transgression erscheinen beide aber im gleichen Handstück, wie auch oft noch die normale Gipsausscheidung, die auch miteinander wechsellagern können.

Der Verfasser möchte unterstreichen, daß sehr viele

solcher Mischsedimente von Karbonat und Gips wahrscheinlich in dieser Weise zu deuten sind und keineswegs dem Übergang von Karbonat- zur Gipsausscheidung entsprechen. Karbonate,die wirklich Erstausscheidungen im Kontakt mit Gips darstellen,müssen mit q-Werten von 1-3 im Sediment zusammenfallen.

Im Falle von Seckach ist die Mehrzahl der genommenen Proben von hohem q-Wert,wie auch die Karbonat-Gips-Schicht relativ stark ist.In Saarfels zeigt nur eine von vier Proben einen sehr hohen q-Wert und die gesamte Schicht ist wesentlich geringmächtiger.Diese Unterschiede könnten direkt der Verweilzeit der Faziesgrenze am jeweiligen Ort entsprechen oder aber eine Folge der verschiedenen Intensität der Festlandszuflüsse darstellen.

Der Einbruchgips weist einen recht gleichbleibenden Wert von q = 5,4 auf.Die Streuung von ± 14 % der acht untersuchten Proben stellt einen guten Wert dar.Trotz der Schwankungen,die im feinschichtigen Aufbau zum Ausdruck kommen,entspricht doch die gesamte Folge einem sehr gleichmäßigen Konzentrationsbereich.

Die Proben des Firstgipses stammen alle aus den unteren Partien.Die q-Werte liegen merklich höher als im Einbruchgips.Da dazwischen jedoch die der Steinsalzablagerung äquivalente Tonschicht vorliegt,entsprechen diese Werte nicht einer direkten Weiterentwicklung des Einbruchgipses.Bei der Steinsalzausscheidung könnte mit höheren q-Werten gerechnet werden,sodaß der Firstgips schon einer rückläufigen Konzentrationsentwicklung entsprechen könnte.

Obrigheim/Neckar

Ein Besuch der Grube war nicht möglich,sodaß die Proben aus der Förderung gesammelt wurden.Abgebaut wird ebenfalls der Einbruchgips.Da die Basis des Einbruchgipses wahrscheinlich ebenso wie in Seckach nicht mitgefördert wird,ist es nicht verwunderlich,daß der Durchschnitt der Proben dem des Einbruchgipses von Seckach entspricht,wenn auch die vollkommene Übereinstimmung

zufällig ist,was durch die größere Streuung unterstrichen wird.

Nr.806 (5,3) / 807 (2,7) / 808 (6,0) / 811 (8,0)
Mittelwert 5,5 ± 1,9 (± 35 %)

Bemerkenswert ist der eine relativ niedrige Wert von q = 2,7.In der gleichen Größenordnung findet sich im mittleren Muschelkalk nur noch die Nr.8 mit q = 2,6 aus dem unteren Teil des Grundanhydrits in Saarfels über der Basis.Es ist ein Zeichen dafür,daß eine Ausscheidung aus geringer konzentrierten Lösungen nach Beginn des Salinarstadiums im ganzen Becken wohl vorhanden war,jedoch wahrscheinlich nur relativ kurzfristig.

Altwiesloch/Baden

Die beiden Proben stammen von der Halde der Grube "Segen Gottes" und kommen sowohl aus dem Grundanhydrit wie den überlagernden Gipsablagerungen kommen.

Nr.800 (6,0) / 802 (6,2)

Die geringe Streuung ist rein zufällig,wie oft bei geringer Probenzahl,da die Proben dann meist auch aus vergleichbaren Horizonten stammen.

Saarfels/Kreis Merzig

Als Standardprofil für den Beckenrand kann das Grundanhydritlager in Saarfels dienen,das vom Verfasser eingehend untersucht wurde.

Die Ausbildung entspricht der im Beckeninnern,die Randnähe kommt durch stärkere Tonzwischenlagen zum Ausdruck. Die reine Gipsmächtigkeit scheint etwas geringer als im Beckeninnern.Darüber folgt eine Serie von Tonen,Mergeln, Karbonatgesteinen und Gipsbänken,die der Steinsalzablagerung im Beckeninnern und einem Teil der dort über dem Salz folgenden Serie entsprechen dürften.Eine genaue Korrelierung ist nicht möglich.Die weiteren Zwischenbildungen sind mergelig-tonig ausgebildet und werden vom Hauptanhydrit abgelöst.

Dolomit-Gips-Gestein,versalzen:
Nr.164 (8,2) / 166 (10,8) / 168 (5,3)
Mittelwert 8,1 ± 2,3 (± 28 %)

Dolomit-Gipslage:
Nr.82 (6,3)

Salzton:
Nr.101 (147) / 102 (85) / 103 (440) / 104 (125)
Mittelwert 199 ± 149 (± 71 %)

Gipsmergel:
Nr.92 (11,6) / 100 (4,8)

Gipslage 7 :
Nr.2 (5,8) / 14 (4,1) / 15 (5,2) / 24 (4,2) /
25 (4,5) / 26 (3,4) / 28 (4,6) / 91 (5,7)
Mittelwert 4,7 ± 0,7 (± 15 %)

Gipslage 5 :
Nr.12 (4,4)

Gipslage 3 :
Nr.9 (4,1)

Gipslage 1 :
Nr.8 (2,6) / 27 (5,4) / 29 (4,9) / 174 (5,3)
Mittelwert 4,6 ± 1,1 (± 25 %)

Dolomit-Gipsbank:
Nr.17 (27,1) / 19 (6,3) / 83 (6,1) / 172 (5,1)
Mittelwert 11,2 ± 9,2 (± 83 %)

Ton,karbonatisch mit etwas Gips:
Nr.171 (7,0)

Die angeführten Proben stellen keine direkte Folge dar; fast zwischen allen finden sich noch Mergeleinschaltungen.

Bereits die erste Probe aus dem Liegenden (bunte Mergel mit etwas Gips) weist einen relativ hohen q-Wert auf, der seine Fortsetzung in der schon erwähnten Karbonat-Gipsbank findet,die der Transgression der Meerwasserlösungen entspricht.Bis zur ersten normalen Gipsausscheidung folgen geringmächtige graue Tone (im Gegensatz zu den unterlagernden bunten).

Der eigentliche Grundanhydrit lässt sich durch entsprechende Mergeleinlagerungen in die Gipslagen 1-3-5-7

gliedern. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Lagen sind sehr gering. Bemerkenswert ist, daß die unterste Lage mit dem niedrigen q-Wert von 2,6 beginnt, sodaß ein deutliches Minimum zwischen dem überhöhten q-Wert der Transgressionsschicht und dem Durchschnitt der gesamten Abfolge gegeben ist.

Gegenüber dem Durchschnitt des Einbruchgipses in Seckach von q = 5,4 liegt der Grundanhydrit in Saarfels mit q = 4,6 etwas niedriger, bleibt aber sehr gut vergleichbar.

In der ersten Gipsmergellage über der Gipslage 7 beginnt eine erste Erhöhung der q-Werte, die extreme Werte in den folgenden versalzenen Tonlagen erreicht. Die Genauigkeit dieser außerordentlich hohen q-Werte ist wesentlich geringer als die der übrigen Werte, da die Sulfatgehalte, auf die die Sr-Gehalte letztlich bezogen sind, sehr klein sind (0,6-1,2 % SO_4). Trotzdem ist an der Höhe der Werte nicht zu zweifeln. Es handelt sich dabei entweder um eine lokal sehr hohe Konzentration oder sehr viel wahrscheinlicher um den Einfluß bikarbonatischer Festlandslösungen, da die Karbonatgehalte merklich höher liegen als die Sulfatgehalte. Mit der Wirkung dieser Zuflüsse zeigt sich hier schon der Beginn der rezessiven Phase.

Zur Verdeutlichung seien die wichtigsten Analysendaten zusammengestellt:

Nr.	% SO_4	% CO_3	% Sr	q
102	0,9	7,5	0,033	85
104	1,2	3,0	0,060	124
101	0,7	12,8	0,045	147
103	0,6	2,0	0,094	440

Es ist weder eine Abhängigkeit vom Sulfat- noch vom Karbonatgehalt gegeben. Ein isomorpher Einbau kommt sicherlich nicht in Frage. Es bleibt auch der Verdacht möglich, daß es sich lediglich um eine Sr-Adsorption an den Tonen handelt, und die hohen q-Werte nur eine Folgeerscheinung der geringen Sulfatgehalte sind. Selbst wenn dies

der Fall sein könnte, bleibt der q-Wert dennoch ein Hinweis auf hohe Konzentrationen, da in anderen sehr tonreichen Proben ohne wesentliche Sulfatgehalte keine Sr-Gehalte in dieser absoluten Höhe auftreten (bei Probe Nr.171 nur 0,008 % Sr).

Es besteht weiter die Möglichkeit, daß beim Auslösen eines etwas größeren Steinsalzgehaltes gleichzeitig Ca-Sulfat abgeführt wurde, während der Coelestin nicht oder weniger entfernt wurde, sodaß der Rückstand Sr-reicher ist.

Die weiter folgenden Ausscheidungen haben höhere q-Werte als der Grundgips und sind auch noch versalzen, es ist jedoch nicht zu entscheiden ob primär oder sekundär. Aus der Sicht des gesamten Beckens liegen sie zwischen Konzentrationsmaximum, das infolge der fehlenden oder geringeren Meerwassernachflüsse ins Beckeninnere abgewandert ist, und dem Rand, denn der Steinsalzablagerung im Beckeninnern müssen gegen den Rand wieder niedrigere Konzentrationen und zwar zunächst entsprechend der Gipsausscheidung folgen. Die Zufuhr der Gipslösungen dürfte dabei schon von der randlichen Auflösung der vorhergehenden Ablagerungen herrühren.

Aus der weiteren Folge der Zwischenbildungen wurden noch zwei Proben untersucht. Nr.886, ein Gipsgeröll (nach der Deutung des Verfassers), liegt mit q = 4,8 im normalen Bereich der Gipse des Grundanhydrits, was durchaus für die Deutung des Verfassers spricht, die sich vor allem auf das Vorkommen und Geröllmessungen stützt.

Eine Mergelprobe (Nr.138) aus dem oberen Teil der Folge zeigt ein q = 9,1. Einen besonderen Aussagewert besitzt diese Probe nicht, da bedingt durch den starken Wechsel vieler Faktoren in einem derartigen Sedimentationsgebiet die q-Werte sehr stark wechseln können, wie z.B. in den Berggipsschichten des Keupers am Schwanberg, die teilweise vergleichbar sind.

Siersburg

Das Vorkommen liegt in der Luftlinie in 3 km Entfernung

von Saarfels.Bedingt durch den schlechten Zustand der schon langer nicht mehr betriebenen Grube konnte nur eine geringere Zahl von Proben untersucht werden.

Die Werte der Proben Nr.77 (4,7) und 79 (4,2) aus dem Grundanhydrit entsprechen dem Mittelwert von Saarfels.

Die dem Dolomit-Gipsgestein etwas höher über dem Salzton entsprechende Lage (Nr.78) weist ein q = 17,8 auf und liegt damit höher als in Saarfels.Es gilt dabei wohl der gleiche Grund wie für die Basisbank des Grundanhydrits in Saarfels,daß wahrscheinlich nur eine sehr dünne Schicht der Bank einen sehr hohen q-Wert aufweist und je nach Probenahme die unterschiedlichsten Mittelwerte gemessen werden.

Eine Gipsbank darüber (Nr.74) besitzt einen q-Wert von 4,3,was wieder der normalen Konzentration des Grundanhydrits entspricht.

Aus den Zwischenbildungen liegen zwei Werte von Gips-Geröllen vor:

Nr.774 (5,6) / 775 (5,7).

Da auch die Karbonat- und Rückstandswerte einander ziemlich gut entsprechen,könnte es sich um die Aufarbeitungsprodukte der gleichen Ablagerung handeln.

Aus der gleichen Folge (untere Zwischenbildungen) stammen die Proben Nr.776 (1,6) / 777 (1,8) sowie 780 (8,4) / 781 (17,0).Bei den beiden ersten handelt es sich um mehr oder weniger normale Gipsmergel (in Bezug auf die häufigere Erscheinungsform),bei den beiden anderen um "Krustenbildungen",wie sie der Verfasser in seiner Diplomarbeit bezeichnet hat.

Bei den beiden ersten Proben liegen die q-Werte sehr niedrig,nämlich bei 1,6 bzw. 1,8 ; bei den "Gipskrusten" dagegen recht hoch bei 8,4 und 16,9.Es ist wohl möglich anzunehmen,daß schon bald nach der Steinsalzablagerung die Konzentration der Lösungen durch eine verstärkte Zufuhr von frischem Meerwasser fast bis zur normalen Konzentration verdünnt wurden,daß sich sogar in Randnähe noch Ausscheidungen mit einem solch niedrigen q-

Wert bilden konnten. Sehr viel wahrscheinlicher ist es aber, worauf auch die Färbung und der Gesamtcharakter der ganzen Ablagerung hindeuten, daß sich im Randgebiet flache örtliche Sekundärbecken bilden konnten, die bei Zufuhr von Festlandszuflüssen durch Auflösung von älteren Gipsablagerungen beim Eindunsten neue Gipsschichten, aber mit niedrigeren q-Werten, ablagerten, da ja die Sr-Konsentration in der Lösung des aufgelösten Gipses viel geringer ist als in der ursprünglichen Meerwasserlösung und somit der in das Gipsgitter eingebaute Betrag an Sr ebenfalls geringer sein wird. Im Endstadium einer solchen Eindunstung ergeben sich dann wieder hohe Sr-Konsentrationen und damit auch hohe mögliche q-Werte. Die "Krustenbildungen" dürften auch tatsächlich Ausscheidungen bei ziemlich völliger Verdunstung des Lösungsmittels darstellen. In diesem Zusammenhang kann daran erinnert werden, daß Steinsalzpseudomorphosen aus diesen Schichten, den Aufschlußbedingungen nach, relativ häufig sind.

In die gleiche Folge ist wahrscheinlich auch eine Probe von der Hütschersmühle bei Siersburg zu stellen, Nr. 884 (8,3).

Ormesheim/Kreis St. Ingbert

Bei Ormesheim wurden drei Bohrungen der Halbergerhütte in Brebach/Saar niedergebracht, die der Verfasser bearbeiten konnte. Da der Hauptanhydrit völlig ausgelaugt war, beschränkte sich die Untersuchung auf den Grundanhydrit.

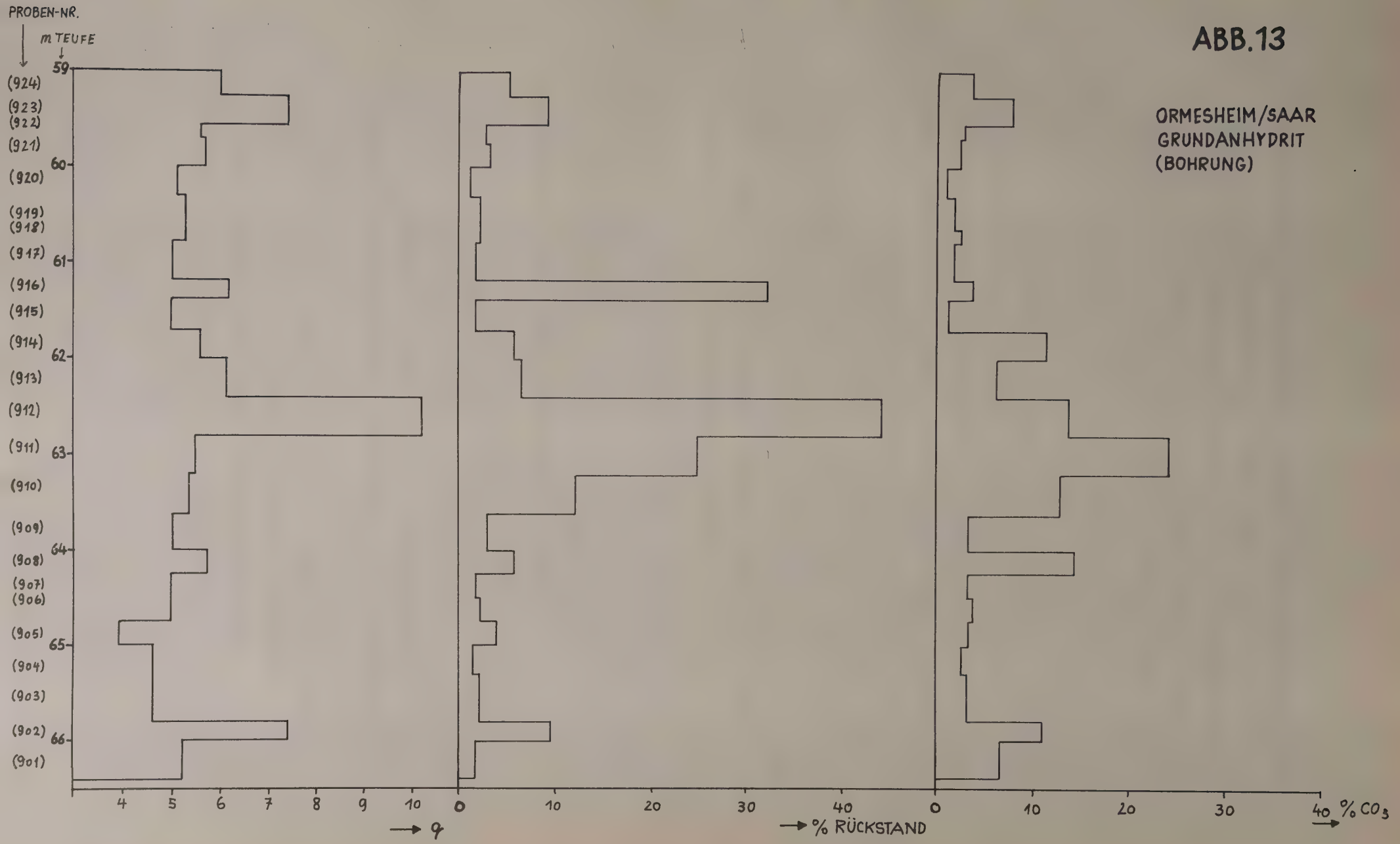
Die Gipsmächtigkeiten in diesen Bohrungen sind stärker als in Saarfels, was wahrscheinlich daran liegt, daß die Zwischenbildungen im unteren Teil höhere Gipsgehalte aufweisen und somit dem Firstgips im Beckeninnern vergleichbar werden. Das ist nicht verwunderlich, da dieses Vorkommen im Verlaufe der Saargemünder Mulde liegt, in der die in Lothringen bekannten Salzvorkommen auftreten (Saaralben). Im Saarland selbst, stehen bei Rilchingen Salzquellen in Betrieb. Bei einer Trinkwasserbohrung in Habkirchen wurde ebenfalls eine starke Sole erbohrt.

Damit tritt die Saargeminder Mulde wohl auch im mittleren Muschelkalk als Mulde in Erscheinung.

Eingehende Bearbeitung fand nur der abbaumäßig interessante Teil der Gipslagen. Im Vergleich zu Saarfels fehlt daher im Profil die liegende Karbonatzone. Wieweit in dem gegebenen Profil noch Schichten aus den Zwischenbildungen sowie das Äquivalent der Steinsalzablagerung mit erfasst sind, lässt sich kaum abschätzen. Es ist möglich, daß der maximale q-Wert der Folge der Steinsalzablagerung oder deren Beginn entspricht. Daß keinerlei überhöhte Werte wie in Saarfels auftreten, braucht nicht zu verwundern, da es sich um Durchschnittsanalysen der betreffenden Zonen handelt, sodaß eine dünne Einlage mit hohem q-Wert im Durchschnitt weniger in Erscheinung tritt.

Wie das beigegebene Profil ganz eindeutig zeigt, besteht ein sehr guter Zusammenhang zwischen dem q-Wert einerseits und den Rückstands- und Karbonatgehalten andererseits. Es wäre zunächst allerdings verfehlt, die Sr-Gehalte überhaupt entweder an den Lösrückstand oder die Karbonate gebunden sich vorzustellen. Der Verfasser hat nicht nur bei dieser Folge sondern bei allen untersuchten Proben den möglichen Zusammenhang zwischen Karbonat- und Rückstandsgehalten und q-Wert (oder absoluten Sr-Gehalten) in Diagrammen und Verhältniszahlen zu erfassen versucht, jedoch ohne Ergebnis. Ein direkter Vergleich mit den Rückstandsgehalten ist hier zwar durchaus möglich, in anderen Fällen jedoch keineswegs. So ist beim Hauptanhydrit in Saarfels darauf hinzuweisen, daß die hohen q-Werte alle mit hohen Rückstandsgehalten zusammenfallen, daß aber umgekehrt bei weitem nicht alle höheren Rückstandsgehalte einem hohen q-Wert entsprechen. Gleiches gilt auch für den Karbonatgehalt.

Vorsichtig formuliert, lässt die Verbindung von q-Werten mit Rückstands- und Karbonatgehalten den wohl eindeutigen Schluß zu, daß die gleichen Fakten, die zu diesen Gehalten geführt haben, auch für die Höhe der q-Werte maßgeblich sind. Das sind die schon häufig genug erwähnten


PROBEN-NR.
m TEUFE
(924)
(923)
(922)
(921)
(920)
(919)
(918)
(917)
(916)
(915)
(914)
(913)
(912)
(911)
(910)
(909)
(908)
(907)
(906)
(905)
(904)
(903)
(902)
(901)
59
60
61
62
63
64
65
66
4 5 6 7 8 9 10
→ g
0 10 20 30 40
→ % RÜCKSTAND
0 10 20 30 40 % CO3
ABB. 13
ORMESHEIM/SAAR
GRUNDANHYDRIT
(BOHRUNG)

Festlandszuflüsse. Aus dem veränderlichen Charakter der Festlandszuflüsse geht durchaus auch hervor, daß die Löserückstände keineswegs Maßstab für die Veränderung der Meerwasserlösungen durch die Zuflüsse sein können, da diese gänzlich unabhängig von den wirksamen Mengen an Hydrogenkarbonat- oder Sulfationen sind. Die Karbonatgehalte allein können deshalb nicht als Faktor verwendet werden, da es nicht auf ihre absolute Höhe ankommt, sondern vor allem um den Anteil der von den zufließenden Bikarbonationen abgesättigten zweiten Azidität geht, der für den Ca-Entzug aus dem Meerwasser verantwortlich ist. Dieser Anteil kann sicher sehr variabel sein und ist aus der absoluten Karbonatmenge in keiner Weise zu erschließen. Als relativ sicheren Faktor für einen zu erwartenden höheren q-Wert möchte der Verfasser die Kombination von dedritischer Komponente und Karbonatgehalten gelten lassen, da in diesem Falle wenigstens die Herkunft der Karbonationen aus Festlandszuflüssen sicher und damit die Veränderung des Meerwassers wahrscheinlich ist.

Ob die vorliegenden höheren q-Werte als Coelestin- oder Strontianitausscheidung zu werten sind, ist kaum zu entscheiden. Bei einer Coelestinausscheidung müßte es sich in allen Fällen um geringfügige Lagen hoher q-Werte in stärkeren Lagen niedriger q-Werte handeln.

Die q-Werte der mehr oder weniger reinen Gipspartien liegen bei 3, also zwischen den Durchschnittswerten von Saarfels (4,6) und Seckach (5,4). Die Differenzen sind relativ gering. Trotzdem ist es bemerkenswert, daß die höheren Konzentrationen anscheinend im Beckeninnern auftraten.

Nimmt man für die Werte von q = 1-3, wie sie im Zechstein 3 und im Tertiär des Pariser Beckens auftreten, an, daß sie der Ausscheidung aus normalem Meerwasser entsprechen, so liegen die q-Werte im mittleren Muschelkalk merklich höher, zeigen also Veränderungen des Meerwassers an. Die Möglichkeiten für eine Sulfatreduktion sind im betrachteten Raum gering. Es finden sich zwar im Beckeninnern (E. SCHACHL 1954), ebenso in der Basiskarbonatbank des

Grundanhydrits in Saarfels, bituminöse Einlagerungen, doch muß infolge der geringen Wassertiefe (Rippelmarken im Steinsalz nach E.SCHACHL 1954, ebenso in vergleichbaren Gipshorizonten in Rohrbach-les-Bitsch) angenommen werden, daß wohl nur selten die Durchlüftung des Beckeninhaltes nicht vollständig war. Zudem machen sich gerade etwas über der Basis, also wohl im Höchststand der Transgression und der größten Wassertiefe niedrigere q-Werte bemerkbar.

Es ist also weit eher anzunehmen, daß die Veränderung der Lösungen vor allem durch die bikarbonatischen Zuflüsse erfolgt ist, die bei flachen Becken generell gegenüber der Sulfatreduktion als wichtiger erscheinen dürften. Wahrscheinlich ist der höhere q-Wert vor allem auf einen höheren isomorphen Ersatz zurückzuführen, da die Gipsausscheidung infolge der Verringerung der Ca-Konzentration erst bei höheren Konzentrationswerten erfolgte.

Falls die Lösungen im Grundanhydrit noch über die Oberschlesische Pforte geliefert wurden, muß auch in Rechnung gestellt werden, daß die Veränderung auch auf dem Weg bis ins süddeutsche Becken erfolgen konnte.

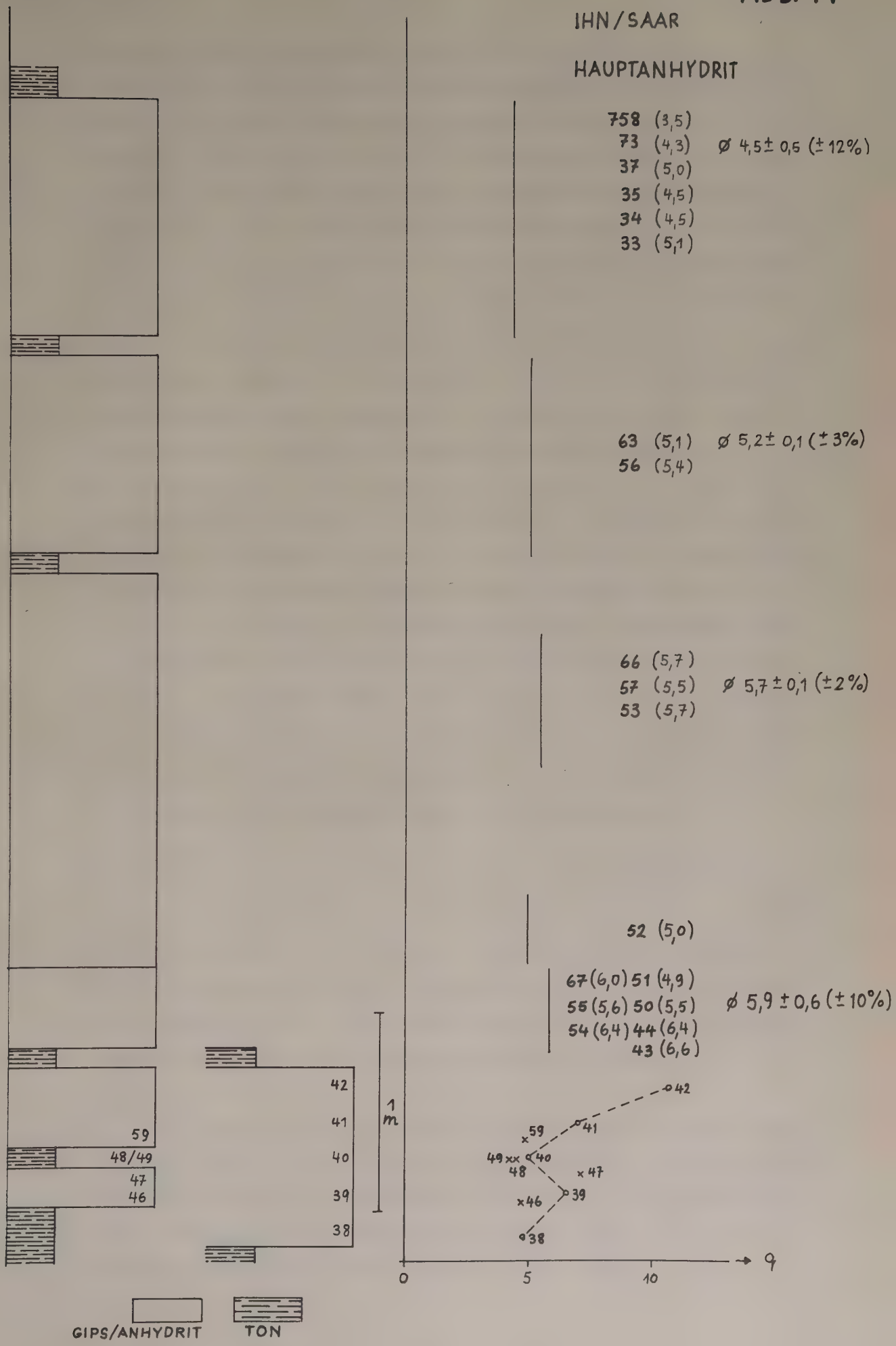
2. Der Hauptanhydrit

Aus dem Hauptanhydrit standen dem Verfasser nur Proben aus dem Beckenrandgebiet (Saarland) zur Verfügung. Da diese insgesamt erweisen, daß die Konzentrationsverhältnisse im allgemeinen nicht über ein mittleres Stadium der Gipsausscheidung hinausgingen, bleibt zu erwarten, daß die Lösungen im Beckeninnern nicht wesentlich anders, bzw. etwas schwächer konzentriert waren.

Ihn/Kreis Saarlouis

Die besten Aufschlußverhältnisse in diesem Schichtpaket waren in Ihn gegeben. Der Abbau lässt sich vor allem in den oberen Teilen gut gliedern, während die unteren Schichten, teilweise bedingt durch das unterschiedliche Vorliegen als Gips und Anhydrit, sich nur schlecht durchgehend gliedern lassen.

ABB. 14


IHN/SAAR
HAUPTANHYDRIT
758 (3,5)
73 (4,3)
37 (5,0)
35 (4,5)
34 (4,5)
33 (5,1)
ø 4,5 ± 0,5 (± 12%)
63 (5,1)
56 (5,4)
ø 5,2 ± 0,1 (± 3%)
66 (5,7)
57 (5,5)
53 (5,7)
ø 5,7 ± 0,1 (± 2%)
52 (5,0)
67 (6,0) 51 (4,9)
55 (5,6) 50 (5,5)
54 (6,4) 44 (6,4)
43 (6,6)
ø 5,9 ± 0,6 (± 10%)
59
48/49
47
46
42
41
40
39
38
1 m
0
5
10
9
GIPS/ANHYDRIT
TON

Die Höhe der Einzelwerte sind mit aus der Abb.14 zu entnehmen.Wegen der sehr wechselhaften Ausbildung der Basis ist eine eindeutige Aussage nicht möglich.Der maximale Wert von q = 10,7 liegt zwar in der zu erwartenden Höhe eines randlichen Konzentrationsmaximums, entspricht aber nicht den tiefsten Lagen.Es ist vielmehr so,daß ein gewisses Pendeln zwischen höheren und niedrigeren Konzentrationen wahrscheinlich ist,wobei aber der Mittelwert dieser Schwankungen nicht weit über dem später erreichten Konzentrationsmittel liegt. Auch hier möchte der Verfasser wieder den Einfluß von Festlandszufuhren sehen,da in diesen Schichten auch die Karbonat- und Rückstandswerte stark wechseln.

Die Transgression in der oberen Sulfatzone scheint also ziemlich plötzlich relativ stark verdünnte Lösungen gebracht zu haben,sodaß die Bildung eines ausgesprochenen Konzentrationsmaximums unterblieb.Nach einem geringen Stillstand der Transgression bei langsamem Einstellen einer stärkeren Randkonzentration (siehe die q-Werte der Handstücksfolge Nr.38-42 in Abb.14) dürfte mit Fortschreiten der Transgression das Vorkommen von Ihn von der Küstenlinie etwas weiter entfernt gelegen haben,womit sich die Einzelwerte und die Streuungen der Mittelwerte bemerkenswert stabilisierten.

Die ganze weitere Folge weist auf einen zunehmenden Einfluß frischen Meerwassers hin.Wenn auch nur in recht geringen Beträgen,zeigt sich doch in den Durchschnittswerten der höheren Gipslagen ein langsames Abnehmen der q-Werte,das in den letzten Proben stärker und ganz eindeutig wird.Es entspricht dies sicherlich einer zunehmenden Öffnung der Burgundischen Pforte.

Saarfels

Der Hauptanhydrit ist in Saarfels infolge starker Auslaugung nur in sehr beschränktem Umfange aufgeschlossen. Durch die völlige Vergipsung ist das Erscheinungsbild etwas anders als in Ihn,sodaß eine direkte Parallelisierung einzelner Lagen bisher nicht möglich war.

In den q-Werten (Abb.15) zeigt sich jedoch eine durchaus ähnliche Entwicklung wie in Ihm.Die den gebauten Gips unterlagernden Schichten (in Saarfels herrscht eine schärfere Trennung zwischen Tonlagen und reinem Gips,während in Ihm eher Gipsmergel und reine Gipse vorliegen,wahrscheinlich eine Folge der größeren Randnähe von Saarfels,wo sich Festlandszuflüsse zusammen mit den Einschwemmungen gleichzeitig als Unterbrechung der Gipsausscheidung bemerkbar machen,was jedoch nur für die untere Profilhälfte gilt) weisen sehr wechselnde q-Werte auf.Die unteren Gipslagen besitzen zwar ziemlich durchschnittliche q-Werte,die Ton- bis Gipsmergellagen jedoch höhere Werte.Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang eine Tonlinse mit 2,50 m Durchmesser und 0,40 m maximaler Eintiefung bei ebener Oberfläche,die offensichtlich eine Auslösung im Gips darstellt und randlich völlig auskeilt (Nr.133).Hier könnte der hohe q-Wert auch durch die Lösung von Gips und die Rückstandsbildung von darin enthaltenen eigenen Sr-Mineralien mitbewirkt sein.

In Saarfels sind zwar die hohen q-Werte alle an hohe Rückstandswerte gebunden (der umgekehrte Schluß trifft nicht zu),keineswegs besteht aber eine Verbindung der hohen q-Werte mit hohen Karbonatgehalten.Wie schon früher betont,muß diese Verbindung jedoch nicht am gleichen Platze vorliegen.

Die Entwicklung bleibt anscheinend etwas unruhiger als in Ihm und zeigt in höherem Niveau noch ein merkliches Maximum,doch stellt auch der letzte gemessene Wert wieder einen deutlichen Abfall der Konzentration durch frische Meerwassernachflüsse dar.

Sowohl die folgende Calcitbank wie auch die Dolomitmergel weisen nur noch sehr geringe Sr-Mengen auf,die sicherlich ganz an die Karbonate gebunden sind.Die schwachen Sulfatgehalte sind sekundär aus dem Liegenden eingewandert.

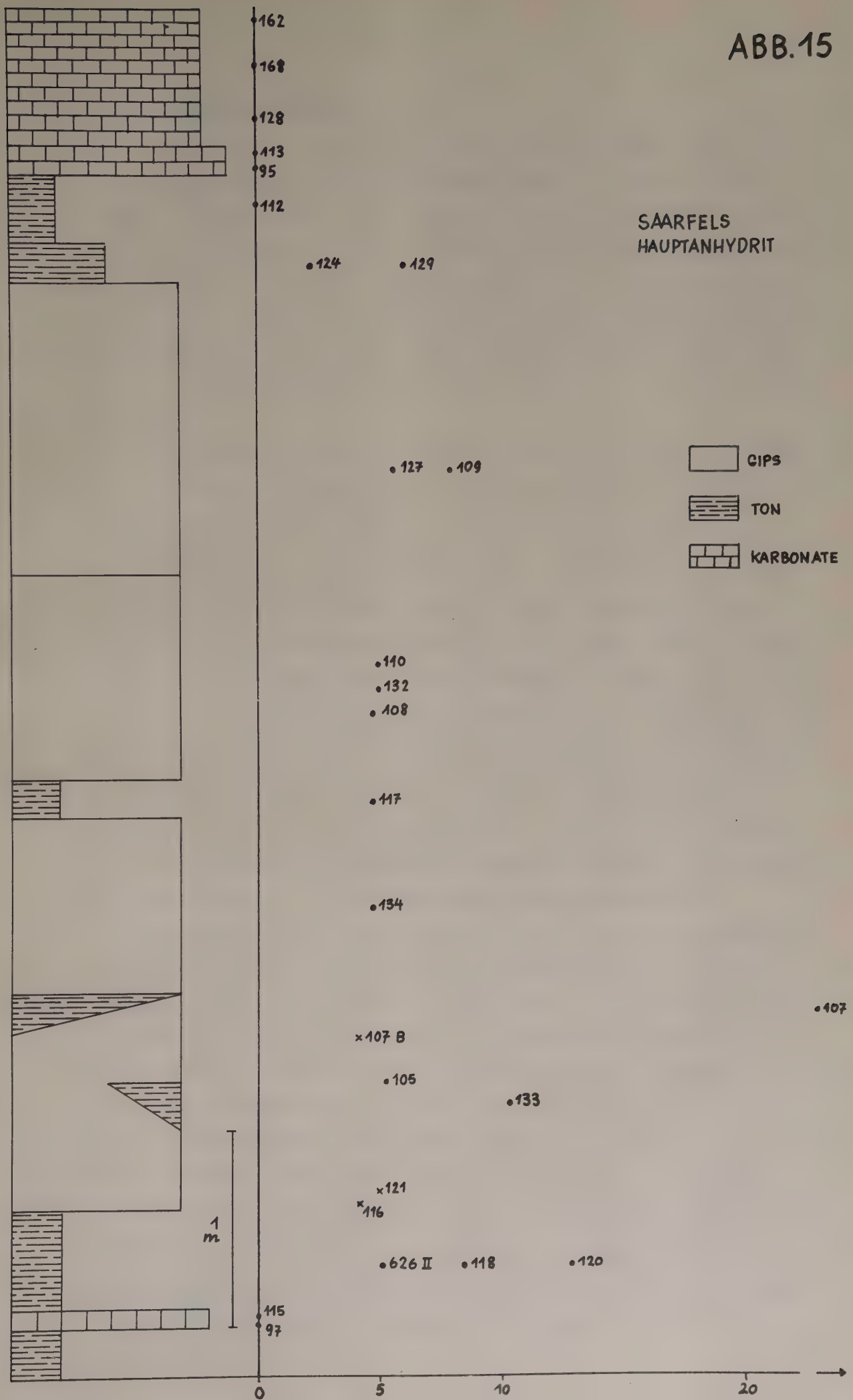


ABB. 15
SAARFELS
HAUPTANHYDRIT
GIPS
TON
KARBONATE
162
168
128
113
95
112
124
129
127
109
110
132
108
117
134
107
107 B
105
133
121
116
626 II
118
120
115
97
1 m
0
5
10
20
q

e. Der mittlere Keuper

Die wichtigsten Proben des Verfassers stammen aus dem Keuper Frankens und Elsaß-Lothringens. In sehr großen Zügen entsprechen beide einem Ablagerungsraum. Vertreten sind in den Proben des Verfassers der untere Gipskeuper vorwiegend durch die Grundgipsschichten sowohl in Franken wie in Elsaß-Lothringen, sowie durch eine Reihe Einzelproben der weiteren Folge am Schwanberg bei Iphofen. Aus dem oberen Gipskeuper liegt nur das Vorkommen von Waltenheim im Elsaß vor.

Wie die Besprechung der Proben zeigen wird, lässt sich ein deutlicher Unterschied machen zwischen der Grundgipsablagerung und den höheren Gipsvorkommen. In der Grundgipsregion liegt ähnlich dem Grundanhydrit des mittleren Muschelkalks ein großes flaches Becken vor, das zwar Unterschiede aufweist, aber sicherlich insgesamt einen Zusammenhang besitzt. Das zeigt sich in einer ziemlich gleichmäßigen Verbreitung gleicher q-Werte, die in gleichen Größenordnungen liegen wie im Grundanhydrit des mittleren Muschelkalks. Höhere q-Werte treten nur in Verbindung mit entsprechenden Karbonatgehalten auf, die nach Meinung des Verfassers ziemlich eindeutig kontinentalen Zuflüssen entsprechen, da auch in allen unter- und überlagernden Schichten genügend Hinweise für größere Wassermengen im Festlandsbereich gegeben sind.

In Lothringen ist dieser untere Teil des Gipskeupers als Salzkeuper durch größere Steinsalzlager gekennzeichnet. Auch in Franken sind überall Spuren der Steinsalzablagerung anzutreffen. So konnte der Verfasser in Windsheim auf Kluftflächen Lösungsspuren finden, die nach den Erfahrungen in Ihn (mittl. Muschelkalk) ziemlich eindeutig als Überreste einer Auslösung durch NaCl-Lösungen bei gleichzeitiger Glaubersalzbildung anzusprechen sind. Steinsalz ist eindeutig nachzuweisen in der Hauptdolomitbank ("Grind") im Anhydritabbau von Hüttenheim/Unterfranken sowie auch in Wässern, die aus dem Hangenden kommen. Es kann danach kein Zweifel daran bestehen, daß auch in Franken in diesem Teil des Gips-

keupers eine Steinsalzausscheidung vorlag.Diese ist, ebenso wie die großräumige Verbreitung des gleichen gegenüber den höheren Schichten relativ niedrigeren q-Wertes,ein sicheres Anzeichen eines größeren Beckens mit gleichmäßiger Entwicklung.

Für die höheren Schichten des Gipskeupers trifft dies keineswegs mehr zu.Die q-Werte streuen dort sehr stark und schnell.Es ist dies ganz allgemein ein Zeichen für die Abnahme der Beckengröße und die Zunahme des Festlandseinflußes.Wie sich jedoch am Beispiel von Waltenheim/Elsaß zeigen lässt,wo die hohen q-Werte fast völlig unabhängig von Rückstandsgehalten und Karbonatgehalten auftreten,dürfte ein wesentlicher Faktor für den q-Wert dieser kleinen Becken die Tatsache bilden,daß eine völlige Eindunstung leicht möglich ist.Wird ein solches Becken völlig eingedunstet,so spielen alle bisher erwähnten Faktoren keine Rolle mehr.Es wird praktisch die gesamte vorliegende Sr-Menge als Coelestin ausgefällt.Wegen der geringen Mächtigkeit und der häufig wechselnden Verhältnisse werden die löslicheren Salze mit Sicherheit wieder aufgelöst (die Berggipsschichten am Schwanberg bei Iphofen sind z.B. eine der schönsten Sammelstellen für Steinsalzpseudomorphosen) und zurück bleibt letztlich ein wesentlich an Sr angereichertes Ca-Sulfatsediment,oft selbstverständlich mit reichem dedritischem Anteil.

1. Die Grundgipsschichten

Proben aus den Grundgipsschichten wurden bearbeitet von Iphofen,Markt Einersheim,Hüttenheim und Windsheim,alle in Unterfranken gelegen,sowie von Stuttgart.Nach G.DU-BOIS (1934) sollen die dem Grundgips entsprechenden Basisschichten im Elsaß gipsfrei sein.Bei der geringen Mächtigkeit dieser Schichten (3 m) erscheint es dem Verfasser allerdings sehr fraglich,diese dem Grundgips zu parallelisieren und die Gips- und Steinsalzausscheidung in Elsaß-Lothringen etwas höher zu legen.Bei dem gedachten Charakter des Keupers besagen 3 m sehr wenig, weshalb der Verfasser keine Zweifel darüber hegt,daß

der Grundgips in Franken der unteren Gips- und Steinsalzausscheidung in Elsaß-Lothringen gleichkommt.Da die salinaren Ausscheidungen sowieso keine echten stratigraphischen Merkmale besitzen und lediglich als Faziesbildungen angesprochen werden können,also eine absolute Gleichaltrigkeit zwischen entsprechenden Bildungen keineswegs gegeben zu sein braucht,ist diese Parallelisierung umso mehr möglich.Im Elsaß liegt in diesem Horizont das Lager von Willgottheim vor,während in Lothringen der Anhydritabbau von Koenigsmacher wahrscheinlich zu parallelisieren ist (Salzführung),wobei der Verfasser allerdings bemerken muß,daß er darüber keine stratigraphischen Angaben besitzt.Nach den q-Werten passt das Vorkommen von Koenigsmacher jedoch sehr gut in die Grundgipsschichten.

In Franken lässt sich meist folgende Gliederung geben. Über dem Grenzdolomit folgt eine ziemlich reine Gipsmächtigkeit von etwa 2-4 m,die meist durch eine Dolomitlage ("Grind") in eine untere und obere Partie gegliedert werden kann.Die untere Partie ist meist reiner als die obere,die etwas mehr Dolomitgehalt führen kann.Darüber folgen Mergel und Gipslagen,die stellenweise bauwürdig sind ("Abbaugips").

Iphofen

Entsprechend der Feststellung,daß der obere Teil des Gipses mehr geschichtet erscheint,was eine direkte Folge des höheren Dolomitgehaltes darstellt,findet sich auch ein Unterschied in der Höhe der q-Werte,die im unteren Teil tiefer liegen.

Über Nr.511 (9,3) / 512 (9,4) / 513 (7,0)
Mittel 8,6

Dolomitzwischenlage

Unter Nr.508 (6,9) / 509 (6,8) / 510 (6,0)
Mittel 6,5

Markt Einersheim

Das Vorkommen von Markt Einersheim liegt nur in wenigen km Entfernung von Iphofen.

Über Nr.492 (9,7) / 493 (6,5) / 494 (6,6)
Mittel 7,6

Dolomitzwischenlage

Unter Nr.495 (6,4) / 496 (6,8)
Mittel 6,6

Übergang Grenzdolomit-Grundgips

Nr.479	(6,0)	0,5
481	(7,3)	1,4
480	(7,5)	1,8
478	(7,5)	2,2
477	(7,8)	4,3
476	(28,7)	10,4

Die Werte in den beiden Gipshorizonten entsprechen gut denen von Iphofen. Der höhere Wert von 9,7 (Nr. 492) tritt im oberen Paket direkt über der Dolomitzwischenlage auf.

Die Werte vom Übergang des Grenzdolomits zum Grundgips wurden nach der an zweiter Stelle angegebenen Menge des Löserückstands geordnet. Eine Ordnung nach dem Karbonatgehalt führt mit Ausnahme von Nr.478, die den höchsten Karbonatgehalt aufweist, und der Vertauschung von Nr. 480 und 477 zur gleichen Reihenfolge. Es dürfte dies ein ziemlich sicherer Beweis für den Einfluß einer Festlandszufuhr auf den q-Wert sein. Der Verfasser ist zwar überzeugt, daß die schöne Reihenfolge bei jeweils zwei oder drei der Proben auf nichts anderes als die Verdünnung einer Lage hohen Löserückstandes und hohen q-Wertes mit verschiedenen Mengen an reinem Gips zurückzuführen ist. Trotzdem ändert dies nichts daran, daß die hohen q-Werte zusammen mit dem Löserückstand auftreten.

Auf der Abraumhalde des Bruchs fand der Verfasser auch ein Stück mit vergipsten Myophorien, das in seiner Stellung nicht gesichert werden konnte, da zur Zeit des Besuches weder im aufgeschlossenen Grenzdolomit noch in der Dolomitzwischenlage Myophorien auftraten. Der q-Wert beträgt 8,1 bei hohem Karbonat- jedoch geringem Rückstandsgehalt. Es wäre im Falle dieser Myophoriendolomite von großem Interesse festzustellen, ob sie den Lebens- oder nur den Einbettungsraum der Myophorien darstellen.

Nach Meinung des Verfassers dürfte es sich am ehesten um eine Einschwemmung der Schalen handeln.

Hüttenheim

Die Abbauten (Anhydrit-Untertagebau und Gips-Tagebau) liegen etwa 6 km südlich Iphofen.

Aus dem Tagebau wurden zwei Proben unterhalb der Dolomitzwischenlage entnommen,Nr.517 (6,5) und 518 (5,2). Die Werte liegen durchaus im Rahmen der sonstigen Proben.

Aus höheren Schichten wurde ein rötlicher Gips untersucht,Nr.519,der mit q = 6,3 jedoch völlig normalen Sr-Gehalt aufweist,obwohl ein Löserückstand von 19 % aber fast kein Karbonatgehalt vorlag.Das Beispiel mag einmal umso mehr zeigen,daß hohe Karbonatgehalte oder hohe Rückstandswerte allein noch kein sicheres Zeichen für hohe q-Werte sind.

Die Proben aus dem Anhydritabbau wurden großenteils der Förderung entnommen.Die Nr.523 (6,3) / 524 (5,6) / 525 (5,9) und 527 (5,7) entsprechen gut den im Gips unter der Dolomitzwischenlage anzutreffenden Werten.Die Probe Nr.521 dürfte bei q = 11,1 eher aus den Schichten über der Zwischenlage stammen.

Zwei Proben,die dem Übergang von der Dolomitzwischenlage zum Anhydrit entsprechen,Nr.529 (8,1) und 530 (13,3) unterscheiden sich beträchtlich im Karbonatgehalt,der bei der Probe 530 doppelt so hoch liegt wie bei der anderen.

Windsheim

Die hier liegenden Abbauten befinden sich etwa 13 km SSE von Iphofen.Es handelt sich um zwei Brüche,einen beim Gipswerk der Fa.Späth (I) und einen anderen bei Windsheim (II).

Die Proben aus dem Bruch II wurden alle aus den Gipslagen im Abraum entnommen,liegen also zumindest über der Dolomitzwischenlage von Iphofen,wahrscheinlich aber noch höher.Bemerkenswert ist bei allen Proben,daß die

q-Werte relativ hoch liegen, jedoch nur unwesentliche Karbonat- und Rückstandsgehalte ohne jeden Bezug auf die q-Werte vorliegen. Am ehesten wären diese Proben zu erklären als Ausscheidungen höherer Konzentrationen, deren sonstigen Ausscheidungsprodukte wieder gelöst wurden, oder durch Festlandszuflüsse bei etwas größerer Küstenentfernung.

Für die Festlandszuflüsse spricht auch das relativ häufige Auftreten von Koniferenresten (Voltzia windsheimensis) im Gips.

Nr.610 (15,3) / 613 (19,7) / 614 (7,3) / 616 (9,1) / 618 (9,1)

Die im Bruch I entnommenen Proben entsprechen durchweg der unteren Partie des Grundgipses:

Nr.381 (6,6) / 385 (6,0) / 400 (6,4) / 401 (5,7) / 402 (5,6) / 404 (7,4).

Der Mittelwert von 6,3 entspricht durchaus den Werten von Iphofen im gleichen Horizont.

Ein Dolomit mit vergipsten Myophorien Nr.387 (11,9) weist wie in Markt Einersheim höheren q-Wert auf.

Hier anzufügen ist noch ein Einzelwert von Ippesheim (10 km S von Iphofen), Nr.451, der mit q = 6,4 normale Höhe zeigt.

Stuttgart

Aus dem Abbau bei Untertürkheim wurden zwei Proben bearbeitet. Nr.658 zeigt bei größeren Karbonat- und Rückstandsgehalten auch ein höheres q (12,1). Die zweite Probe war eine Alabasterknolle aus höherem Niveau, die den niedrigsten Wert im Bereich des süddeutschen Grundgipses ergab, Nr.663 (4,5).

Willgottheim

Das Vorkommen von Willgottheim liegt 23 km NW von Straßburg im Zaberner Bruchfeld. Eine Beschreibung des Vorkommens, ebenso von Waltenheim, findet sich bei F.FIRTION (1952). Aus dem Vorkommen standen nur normale Förderproben zur Verfügung.

Die Proben Nr.375 (6,7) / 377 (6,2) / 379 (5,8) und 380 (4,0) liegen durchaus in vergleichbarer Größenordnung mit dem fränkischen Grundgips.Es erscheint möglich, daß der Durchschnitt der Werte infolge der näheren Lage zum Beckeninnern etwas tiefer liegt;wegen der geringen Probenzahl ist dies nicht sicher.

Die Probe Nr.376 zeigt bei gleichzeitig hohem Karbonat- und Rückstandsgehalt wieder einen hohen q-Wert (11,8).

Koenigsmacher

Das Vorkommen befindet sich 9 km NNE Thionville (Diedenhofen) in Lothringen.Trotz der relativen Küstennähe in den Ardennen,ist ein Festlandseinfluß bei den untersuchten Proben,die nur ziemlich reine Anhydrite aus der Förderung umfassen,nicht festzustellen.

Nr.785 (4,7) / 786 (4,8) / 787 (5,3) / 788 (6,3) und 789 (5,3).

Wenn die Parallelisierung mit dem Grundgips gerechtfertigt ist,so lässt sich auch in diesem Vorkommen,und zwar noch stärker als in Willgottheim,ein niedrigerer Durchschnitt der q-Werte als in Franken feststellen. Das Mittel beträgt 5,3.

2. Die nicht dem Grundgips entsprechenden Vorkommen

Schwanberg bei Iphofen/Mainfranken

Am Schwanberg bei Iphofen ist ein vollständiges Profil von den Grundgipsschichten bis zu den Berggipsschichten gegeben ,also durch den gesamten unteren Gipskeuper.Der Verfasser konnte aus den einzelnen Gipshorizonten nur wenige Proben bearbeiten,sodaß die einzelnen Proben keineswegs für die einzelnen Horizonte als maßgeblich gelten können.Der Verfasser möchte die Gesamtheit der Proben daher lediglich benutzen,um die sehr wechselnden Verhältnisse zu charakterisieren,die ja auch in der gesamten Geologie dieses Gebietes sehr deutlich auftreten.

Das Profil zeigt von oben nach unten (aufgeführt sind nur die durch Gipsproben belegten Schichtglieder):

Berggipsschichten

Nr.535 (1,3) Karbonatgipsmergel

532 (75,9) Mergelgips

Obere Estherienschichten

Nr.547 (2,2) rotes Gipsgeröll in schwarzem Mergel

Mittlere Estherienschichten

Nr.545 (7,3) Alabaster ("Castteller Marmor")

Obere Myophorienschichten

Nr.546 (15,1) Mergelgips

Waltenheim/Elsaß

Der Abbau liegt am Rhein-Marne-Kanal, 21 km östlich von Saverne (Zabern). Nach G.DUBOIS (1933) liegt das Vorkommen in den bunten Mergeln (km 4) unterhalb des Steinmergelkeupers, also im oberen Gipskeuper.

Die Proben stammen nur aus der Förderung. Die Streuung der Einzelwerte ist sehr stark, ohne daß eine direkte Abhängigkeit von Karbonatgehalt oder Rückstandsgehalt und auch nicht vollständig von beiden gemeinsam gegeben ist. Der Verfasser möchte diese Erscheinungen nach den schon gegebenen Erklärungen auf eine geringe Beckengröße beziehen.

Nr.354 (5,7) / 356 (22,8) / 357 (12,1) / 363 (7,1) / 368 (0,8) / 366 (25,7) / 367 (19,5) / 370 (9,2) / 371 (8,3) / 372 (4,1)

Infolge der recht zahlreichen höheren Werte liegt der Mittelwert bei 11,5. Der höhere durchschnittliche q-Wert eines Vorkommens entspricht oft einer geringen Beckengröße, doch ist dieser Schluß nicht streng zu ziehen.

Aus den Mergeln über dem Lager liegt noch eine Analyse vor, Nr.373, die bei relativ hohem Rückstandswert nur einen geringen q-Wert aufweist (3,0).

Timmenrode/Harz

Von diesem Vorkommen liegen nur zwei Proben vor, die beide relativ niedrige q-Werte aufweisen.

Nr.849 (2,8) und 850 (3,2).

Col du Port/Pyrenäen

Ob das Vorkommen tatsächlich Mittelkeuper entspricht, ist dem Verfasser nicht bekannt. Da in den Pyrenäen auch größere stratigraphische Einheiten nicht immer sicher zu datieren sind, soll hier nur soweit eine Verwandschaft sicher erscheinen, als das allgemeine Erscheinungsbild dem deutschen Gipskeuper sehr ähnelt.

Bemerkenswert bei den untersuchten Proben ist das ziemlich reichliche Auftreten von idiomorphen, zerbrochenen Quarz-xx und meistenteils reichlichem Löserückstand, der bei einer Probe in Form von konglomeratischen Fremdbestandteilen bis 3 cm Größe vorliegt.

Die q-Werte differieren stark ohne Bezug auf die Rückstandsmengen. Das Vorkommen ist vielleicht auch nur von geringer Größe.

Nr.865 (11,8) / 866 (17,8) / 868 (8,2) / 869 (2,2) / 870 (5,7)

Auriol/B.-du-Rhône

Dieses Keupervorkommen liegt in der Provence. Es besteht die Möglichkeit, daß es auch zu den mehr lokalen Becken zu stellen ist.

Nr.860 (10,1) / 861 (7,4) / 862 (33,3)

Die beiden ersten Proben sind relativ rein, die letzte ist eine Brekzie aus Gips und Mergel mit hohem Karbonatgehalt.

f. Das Tertiär

1. Die Gipsvorkommen des Pariser Beckens

Im Bezug auf die deutschen Vorkommen, die mit Ausnahme des Gipsvorkommens am Hohenhöwen (das bezeichnenderweise als nicht sedimentär gedeutet wurde), alle als Anhydrit oder wieder sekundär als Gips vorliegen, sind die durchaus nicht unbedeutenden Gipsvorkommen des Pariser Beckens, die primär als Gips abgelagert worden sind und praktisch noch unverändert als Gips vorliegen, durch diese Tatsache mit am interessantesten in dieser Untersu

chung,soweit es die Ca-Sulfate betrifft,sollte bei der Behandlung der anstehenden Probleme diesen sehr gut aufgeschlossenen primären Sedimenten weitaus mehr Beachtung geschenkt werden.

Entgegen einzelnen französischen Ansichten (CH.FINATON 1942,R.ABRARD 1942,R.SOYER 1942),die hauptsächlich von Seiten der Geologie kamen,kann heute an der Zugehörigkeit der Vorkommen zu den obenischen Gipsablagerungen kein Zweifel bestehen.Schon die Bearbeiter zu Beginn dieses Jahrhunderts waren sich über die marine Abkunft einig.Eine Diskussion darüber erübrigt sich,da die Hauptpunkte noch ausgiebig erläutert werden sollen.

Mit Ende der Kreide trat im Pariser Becken ein Ruhezustand ein,der auch in der Folgezeit wenig verändert wurde.Der dauernde Wechsel von Transgressionen und Regressionen deutet auf ein Andauern der recht flachen Oberflächenformen.Vorübergehende Erosionsformen (postkretazisch) wurden durch die Transgressionen,vor allem des "calcaire grossier",wieder weitgehend zugeschüttet. Dies ist wohl auch mit Ursache dafür,daß das Lodien (Unterlage des Ludien,also der Gipsablagerungen) aus einer ganzen Zahl von verschiedenen Fazien besteht,darunter auch schon stärker konzentrierten marinen Ablagerungen,die zu einer ersten Gipsausscheidung (4ememasse) in einer Zone von Paris nach ENE führen,was ziemlich genau der späteren Richtung der größten Gipsmächtigkeiten entspricht.

Den Beginn des Ludien stellt eine sehr stark transgressive Mergel- oder Kalklage dar (marnes à Pholadomya ludensis),die in ihrer Ausbreitung sämtliche Gebiete umfasst,in denen später Gips oder das Seitenäquivalent des "calcaire de Champigny" abgelagert wurden.Die Mergel sind sehr fossilreich,auch nach der Artenzahl,darunter auch Seeigel.Es handelt sich also um ein völlig normales Meeresbecken mit wahrscheinlich geringer Tiefe.

Die Küsten dieses Meeres liegen im Osten und Süden und

teilweise auch im Westen. Im weiteren Hinterland finden sich die alten Massive der Bretagne und des Zentralmassivs. Das Hauptmeer lag im Bereich des Ärmelkanals und Belgiens.

Letzte Ursache der zunehmenden Konzentration im Becken und damit der Gipsausscheidung kann nur eine epirogene Bewegung sein, die die in den Pholadomyenmergeln noch völlige Verbindung mit dem offenen Meer unterbrach. Es bestehen nun im Pariser Becken eine Reihe von Verbiegungen (Abb. 16), auf die die Gipsablagerungen und ihre Gestaltung sich zurückführen lassen.

Die wichtigste von allen ist sicherlich die "anticlinal du Bray", die im "Pays de Bray" eine maximale Aufsattelung von wenigstens 300 m erreicht. Der Verfasser möchte mit großer Sicherheit annehmen, daß diese Antiklinale zusammen mit den nördlich (anticlinal de Mareuil) und südlich (ride anticlinal de Louvres) parallel laufenden Antiklinalen Ursache der höheren Konzentration im Becken sind.

Wichtiges Glied des Geschehens bildet südlich dieser Antiklinalzonen die "synclinal de la Seine". Es ist bemerkenswert, daß die erste Gipsablagerung im unterlagernden Ledien (4^{eme} masse) auf den Verlauf dieser Synklinale beschränkt ist, wobei die Seitenäquivalente Süßwasserkalke darstellen. Da dem Verlauf der "synclinal de la Seine" überhaupt die Richtung der Transgressionen im Pariser Becken entspricht, kann kein Zweifel daran sein, daß auch bei der Gipsablagerung hier eine Tiefenzone vorlag.

Südlich dieser Synklinale folgen die "anticlnal de Vigny" und "anticlinal de Meudon".

Betrachtet man die Verteilung der verschiedenen Ablagerungen im Becken, so zeigt sich ein überzeugender Zusammenhang mit den dargelegten Strukturen. Zunächst findet sich im Süden als Äquivalent des Gipses der "calcaire de Cahmpigny". Soweit er heute noch erhalten ist, nimmt

(Fortsetzung auf Seite 143)

Erläuterungen zur Abbildung 16

Die tektonischen Einheiten wurden aus R.SOYER und A. CAILLEUX (1960) entnommen.Übertragen wurden nur die interessierenden Einheiten;nach Norden und Süden schließen sich weitere Antiklinalen und Synklinalen an,die in ihrer Gesamtheit ein überdimensionales "Waschbrett" darstellen.Die Begrenzung des Verlaufs der tektonischen Zonen nach Osten und Westen entspricht nicht der Natur, sondern ist durch die Darstellungsgrenzen bei R.SOYER und A.CAILLEUX (1960) bedingt.

Zusätzlich wurde die Umgrenzung des "Pays de Bray" dargestellt,soweit infolge der Aufsattelung ältere Schichten freigelegt wurden.Der Einfluß der Hebungstendenz umfasst ein größeres Gebiet.Es besteht sicher einigermaßen die Berechtigung einen ungefähren Parallelverlauf der Küste mit der Grenze "calcaire de Champigny" und Gips anzunehmen.Aus der Darstellung ist ersichtlich, daß südlich des "Pays de Bray" wahrscheinlich nur eine enge Durchlasszone vorhanden war.

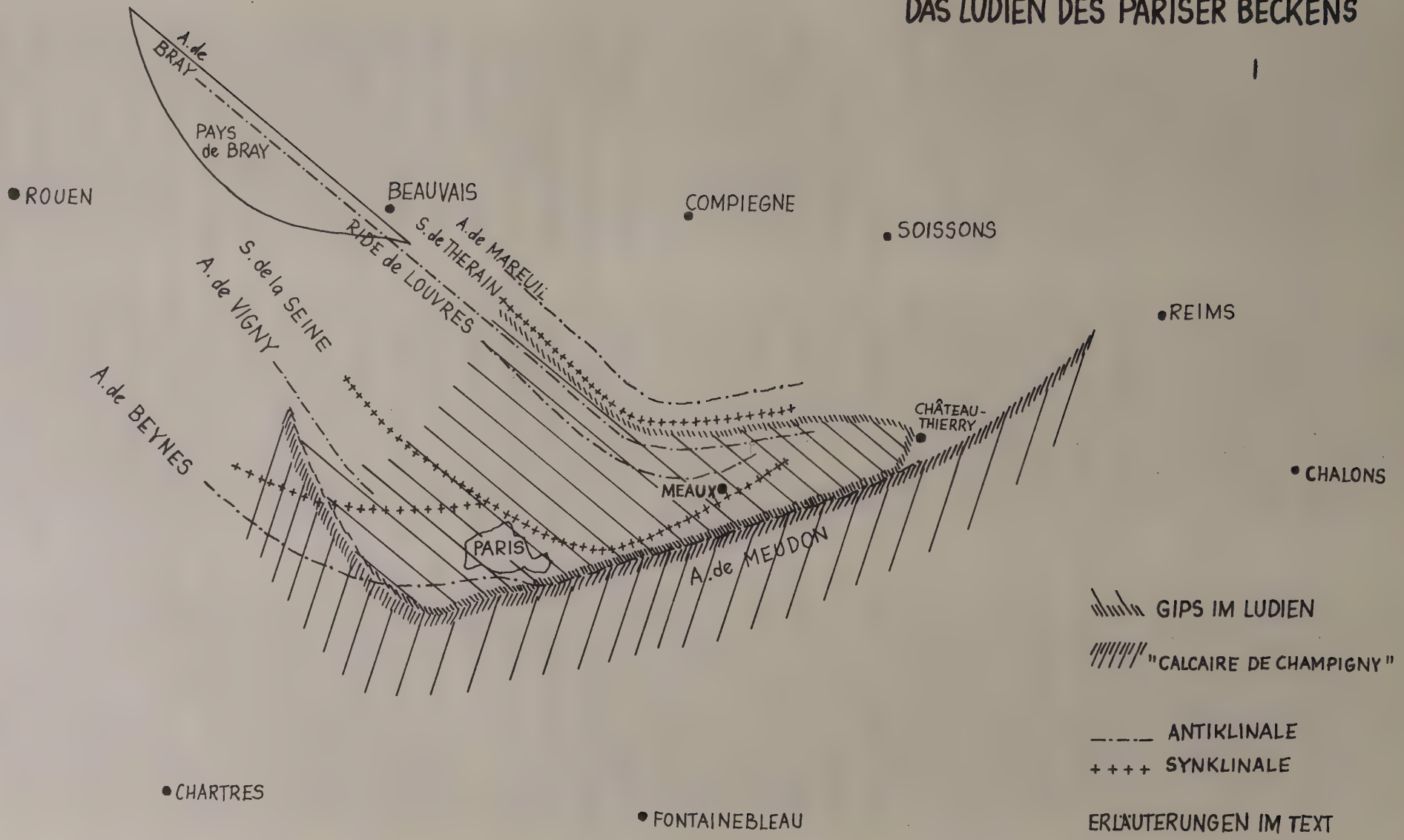
Die Grenzen der Verbreitung des Gipses und die Grenze des "calcaire de Champigny" wurden aus A.DOLLOT,P.GOEBILLE und G.RAMOND (1905) übertragen.Diese Grenzen umfassen das gesamte Gebiet,in dem noch eine mehr oder weniger nennenswerte Gipsablagerung nachzuweisen ist. Der Unterschied zwischen den beiden unteren und der oberen Masse geht daraus nicht hervor.Die obere Masse ist praktisch nur auf den Verlauf des "synclinal de la Seine" beschränkt und reicht im Osten etwa bis Meaux.Die Angabe einer Grenze im Norden ist ziemlich willkürlich. Es dürfte ein allmählicher Übergang in die gipsfreien Mergel,wie ähnlich auch im NW,vorliegen.

Die behandelten Fundpunkte liegen alle im Bereich der "synclinal de la Seine" und zwar Argenteuil und Cormeilles-en-Parisis direkt NW von Paris,die übrigen Fundpunkte östlich von Paris bis zur halben Entfernung von Meaux.

ABB. 16

DAS LUDIEN DES PARISER BECKENS

I



er oberflächenmäßig das dreifache der Ausdehnung des Gipses ein und umschließt diesen von all den Seiten, wo schon in den Pholadomyenmergeln Küsten vorlagen. Geringe Fossilfunde sind nur von wenigen Stellen bekannt geworden.

Der "calcaire de Champigny" kann nur aus den Festlandszuflüssen stammen und nicht als Erstausscheidung des Meerwassers vor der Gipsausscheidung gedeutet werden. Ohne Zufuhr von Festlandslösungen hätte in diesem wenigstens halbkreisförmig geschlossenen Becken die höchste Konzentration an den Rändern liegen müssen. Dann mußten aber die Karbonate zuerst abgeschieden werden und sich meerwärts finden, der Gips jedoch in der Zone höherer Konzentration, also randlich. Beide Ablagerungen müßten also genau ihren Platz vertauschen. Für die Festlandszufuhr des Kalkes sprechen aber noch weitere Gründe. Mengenmäßig liegt mehr Kalk als Gips vor. Da beide mit Sicherheit völlig altersgleich sind, liegt wenigstens 10-20 mal mehr Kalk vor, als der ausgeschiedenen Menge Gips im Meerwasser entspricht. Der "calcaire de Champigny" weist merkliche SiO_2-Gehalte auf, die bei dem Fehlen von Organismen nur vom Lande herkommen können. Mit ein Beweis für stärkere Strömungen von der Küste her sind auch die relativ reichen Fossilfunde im Gips.

Die Grenze zwischen Kalk und Gips fällt fast sehr genau mit dem Verlauf der "anticlinal de Meudon" und "anticlinal de Vigny" zusammen. Die Verhältnisse sind nicht ganz klar im W, wo zwischen "anticlinal de Meudon" und "anticlinal de Vigny" eine Lücke klafft, also eine größere Tiefe möglich erscheint.

Die Verbreitung des Gipses ist unterschiedlich für die beiden unteren Lager (3^{eme} und 2^{eme} masse) und das obere Lager (1^{ere} masse oder haute masse). Die beiden unteren Lager weisen eine sehr viel größere Verbreitung vor allem nach Osten, aber auch in etwas geringerem Maße nach Norden, auf und sind bei geringeren Mächtigkeiten von ziemlich konstanter Ausbildung. Die obere Masse ist

auf einen kleineren Raum beschränkt und zeigt die Ausbildung eines eindeutigen Mächtigkeitsmaximums.Sowohl die Verbreitung wie auch die Hauptmächtigkeit fallen mit der "synclinal de la Seine" genau zusammen.

Als dritte Fazies liegen sowohl im NW wie im N Mergel mit geringen Gipseinschaltungen und teilweise mit Fossilführung vor.

Die Hauptzüge der Entwicklung lassen sich danach ziemlich sicher aufzeigen.In den beiden unteren Massen ist wahrscheinlich im eigentlichen Beckenraum kaum ein Relief vorhanden.Die "synclinal de la Seine" dürfte nur schwach ausgeprägt sein.Sicher ist aber im Norden wenigstens mit einer flachen Schwelle etwa im Bereich der "anticlinal de Mareuil" zu rechnen,die zwar nicht zu einer Absperrung des Beckens führt,aber doch bei wahrscheinlich sehr geringem Wasserstand zumindest für den Rückfluß der konzentrierteren Lösungen ein Hindernis bildet.Da die "synclinal de la Seine" wenig entwickelt erscheint,ist aus NW,wo vor allem im Bereich des maximalen Aufstiegs des "Pays de Bray" kaum mehr als eine schmale Durchlasszone zu erwarten ist,auch kein großer Wasseraustausch mit dem offenen Meer möglich.Es entwickelt sich also über dem gleichmäßig flachen Beckeninnern eine relativ gleichmäßig ansteigende Konzentration,die zur Verteilung der gesamten Gipsausscheidung über fast das gesamte Beckengebiet führt.

Die Grenze zu den Festlandszuflüssen bildet auch schon in dieser Periode die "anticlinal de Meudon".Es bedarf wohl keiner besonderen Darlegungen,daß diese Schwelle am ehesten die Linie ist,an der sich ein Konzentrationsmaximum bildet,also auch die Trennung der beiden Ablagerungsbereiche erfolgt.Daß dieses Konzentrationsmaximum sich nicht als Sulfatwall ausbildet,liegt daran, daß die Grenzkonzentration für den Gips beim Überfliessen des flachen Beckens schon weit vor dieser Linie überschritten wurde,sodaß sich die Hauptgipsmenge schon vorher ausschied.Da die bei den höheren Konzentrationen

ausgeschiedenen Gipsmengen wesentlich geringer sind als zu Beginn der Ausscheidung, ergibt sich so bei entsprechend ansteigendem Konzentrationsverlauf eine einigermaßen gleichmäßige Verteilung, jedoch kein ausgeprägtes Maximum der Sedimentation.

In der obersten Gipsmasse dürfte vor allem eine stärkere Vertiefung der "synclinal de la Seine" stattgefunden haben, bzw. vorhergegangen sein. Bei den sicherlich insgesamt sehr geringen Wasservertiefen dürften schon Beträge von 20-30 m ausgereicht haben. Das Ergebnis dieser Vertiefung besteht darin, daß die Konzentration der beginnenden Gipsausscheidung sich gegen das Konzentrationsmaximum verschiebt und die Hauptmenge sich wesentlich näher am Konzentrationsmaximum ausscheidet. Die maximale Gipsmächtigkeit fällt dabei nicht mit der Antiklinale zusammen, sondern kommt in die Synklinale zu liegen. Das liegt einmal daran, daß die Grenzkonzentration der Gipslöslichkeit schon vor dem Konzentrationsmaximum überschritten wurde, zum anderen können aber auch die ausgebildeten linsenförmigen Gips-xx sowohl durch die Strömung auf das Konzentrationsmaximum hin wie auch durch die Rückströmung im Bereich der Synklinale zusammengetragen worden sein.

Da die Ablagerungen im Norden des Pariser Beckens erodiert sind, ist heute über die Konzentrationsverhältnisse in diesem Teil des Meeres keine Aussage mehr möglich. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dort schon eine gewisse Vorkonzentration gegeben war.

Das Pariser Becken erscheint nach diesen Ausführungen zunächst als ein Sonderfall der Gipsausscheidung, der sich in den geologischen Fakten nicht mit den anderen bisher behandelten Vorkommen vergleichen lässt. Ein Vergleich mit dem Beckeninnern des Zechstein zum Beispiel ist unmöglich, es ist jedoch zu erwarten, daß bei genauer Kenntnis der Randgebiete der großen Becken sich dort durchaus ähnliche Gegebenheiten und Ausbildungen zeigen können, die durch die lokalen Faktoren bestimmt wurden.

Vor allem aber gibt das Pariser Becken ein Beispiel dafür,daß in einer entsprechenden Randlage eines Meeresteiles,auch ohne direkte Ausbildung eines abgeschlossenen Beckens mit nur einer sehr engen Schwellenregion (wie sie östlich südlich von "Pays de Bray" vorgelegen haben kann,nicht jedoch im Norden),sondern mit einer relativ weiten Verbindung mit dem offenen Meer,aber bei sehr geringer Wassertiefe,durchaus höhere Konzentrationen erreicht werden können.So können auch kleinere und kleinste Gipsvorkommen möglich werden,bei denen in weiter Entfernung keine Anzeichen einer Erhöhung der Salinität vorliegen.

Es ist verständlich,daß das von Pariser Becken gezeichnete Bild in den einzelnen Aufschlüssen von der allgemeinen Entwicklung abweichen kann.Es ist auch nicht anzunehmen,daß die Ausbildung nur eine Folge der tektonischen Gegebenheiten [illegible],wie auch diese selbst nur sehr grob skizziert sind.Die Grundlinien der Entwicklung im Pariser Becken sind aber sicherlich durch die Tektonik gegeben.

aa. Die "troisième masse"

Diese unterste Lage wird wegen der geringeren Mächtigkeit (etwa 2 m bauwürdiger Gips) fast nicht mehr gebaut. Zugänglich war daher nur ein Aufschluß in Cormeilles-en-Parisis.Weiter konnten noch Proben entnommen werden aus der letzten Förderung des stillgelegten Alabasterabbaus bei Annet.Dieser scheint wesentlich an die Nähe des "calcaire de Champigny" gebunden zu sein.Die Ursache zur Alabasterbildung ist jedoch nicht geklärt.

Es sei bereits an dieser Stelle erklärt,daß für die Gesamtheit der Proben aus dem Pariser Becken keine Abhängigkeit der q-Werte vom Karbonatgehalt oder vom Lösrückstand zu finden ist.Das ist wenig verwunderlich,da die Karbonate zum Teil auch aus dem Meerwasser stammen können,und die Einschaltung von höheren Konzentrationen mit Coelestinausscheidung,deren Steinsalzausscheidungen wieder gelöst wurden,bei der geringen Wassertiefe häu-

fig möglich war.

Von Cormeilles-en-Parisis liegen drei Proben vor.Nr.229 (2,0) ist ein zuckerkörniger Gips,Nr.227 (4,4) und 228 (15,1) sind beides Bänke mit größeren senkrecht zur Schichtung gestreckten Gips-xx ("pied-d'alouette").

Es zeigt sich im Prinzip schon folgende Erscheinung,die ziemlich überall gleiche Gültigkeit besitzt.Niedrige q-Werte (q = 1-3) sind mit Sicherheit an zuckerkörnige Gipse gebunden (bei näherer Betrachtung handelt es sich um verschieden große,jedoch fast immer flachlinsenförmige Gips-xx).Keineswegs entspricht aber ein zuckerkörniger Gips einem niedrigen q-Wert in jedem Falle.Auch reine zuckerkörnige Gipse können mit die höchsten q-Werte aufweisen.Eine direkte Abhängigkeit zur Struktur ist also (zumindest bei makroskopischer Betrachtung) nicht gegeben.

Die "pied-d'alouette"-Bänke entsprechen in den q-Werten mittleren (und höheren) Konzentrationen.Die neun untersuchten Proben reichen von q = 4,4 (Nr.227) bis q =23,8 (Nr.239).Das Mittel der Werte beträgt 11,0.Ohne zuviel aus den Werten entnehmen zu wollen,zeigen sie in ihrer Höhe doch eindeutig,daß es sich um primäre Bildungen und keine Umlagerungsprodukte handelt,was auch durch andere Eigenschaften bewiesen wird.

Um den Vergleich der Ausbildung mit den q-Werten zu vervollständigen,sei erwähnt,daß alle schichtigen Gipsgesteine mit ziemlicher Sicherheit höhere q-Werte,wenigstens aber über 3 aufweisen.Es ist wahrscheinlich,daß die Art und die verschiedenen Ursachen der Schichtung dabei mit eine Rolle spielen,weshalb diese Erscheinung nicht absolut gegeben ist.Diese geschichteten Gipsgesteine enthalten den größten Teil der höheren q-Werte.

Der Verfasser ist überzeugt davon,daß sich bei mikroskopischer Untersuchung der Proben die Beziehungen zwischen Textur oder Struktur und q-Wert noch erweitern und vervollständigen lassen werden.

Die Alabasterproben von Annet variieren zwischen durchscheinendem Alabaster, einzelnen Alabasterkernen in reichlicher Fremdmasse, Marienglas ähnelnden Aggregaten und undurchscheinendem Alabaster. Ein Bezug der Ausbildung auf den q-Wert ist nicht gegeben. Praktisch völlig gleiche Alabasterproben, Nr. 301 (2,0) und Nr. 296 (10,7), weisen sehr verschiedene q-Werte auf.

Die weiteren Werte sind:

Nr. 299 (6,5) / 302 (6,0) / 303 (4,2) / 304 (84,0) / 305 (5,7) / 306 (5,5) / 308 (8,4)

Über dieser Masse folgt eine marine Ingression, die "marnes à Lucina inornata", aus denen der Verfasser keine Proben bearbeitet hat. Darüber folgt die "deuxième masse".

bb. Die "deuxième masse" oder "basse masse"

Diese Masse weits große Ähnlichkeit mit der dritten auf und wird auch durch sehr gleichbleibende Mächtigkeit sowie eine ganze Zahl von "pied-d'alouette"-Bänken charakterisiert, die kilometerweit verfolgt werden können. Sie weist wahrscheinlich die größte Verbreitung auf. Die Gesamtmächtigkeit beträgt in Cormeilles-en-Parisis 7 m, die bauwürdige Mächtigkeit ist etwas geringer.

Proben wurden bearbeitet von Cormeilles-en-Parisis und Neuilly-Plaisance (direkt östlich von Paris).

Die Proben Nr. 237 (2,5) und 238 (1,4) sind völlig normale zuckerkörnige Gipse. Von Cormeilles-en-Parisis stammt noch die Probe Nr. 241 (5,0), die völlig dicht und lagig erscheint. In der zweiten Masse, wie auch in den überlagernden Mergeln, kommen neben den normalen zuckerkörnigen Gipsen solche dichten Varietäten gelegentlich vor, in der ersten Masse dagegen überhaupt nicht. Ob es sich um eine ursprüngliche Ausbildung handelt oder wie beim Alabaster Umlagerungen vorliegen, bleibt ungeklärt.

Von Neuilly-Plaisance liegen zunächst vier normale "pied-d'alouette"-Bänke vor.

Nr. 291 (5,9) / 292 (5,6) / 293 (9,5) / 294 (6,5)

Es muß vermerkt werden, daß praktisch fast alle untersuchten "pied-d'alouette"-Bänke nicht nur aus dem lang-

gestreckter, paralleler Gips-xx bestehen, sondern daß meist noch eine Unterlage aus geschichtetem Gips und zwischen den Gips-xx an der Oberfläche wieder normaler und ungeschichteter zuckerkörniger Gips vorliegen. Die [illegible] analysen dürfen daher nicht allein auf die Gips-xx bezogen werden.

Ein relativ dichter zuckerkörniger Gips zeigt den niedrigen q-Wert von 1,6 (Nr. 284), was im Pariser Becken sicherlich der ersten Gipsausscheidung entspricht. Daß solch niedrige Werte relativ häufig auftreten, dürfte ein Zeichen dafür sein, daß die Konzentration im Becken im Regelfalle nicht sehr hoch war und die konzentrierteren Lösungen wahrscheinlich wieder aus dem Becken abflossen.

Nr. 286 ist ein geschichteter Gips. Die einzelnen Schichten erinnern dabei an die "pied-d'alouette"-Bänke, da die einzelnen Lagen strahlig senkrecht zur Schichtfläche sind. Der q-Wert liegt mit 51,0 recht hoch.

In die gleiche Höhe fällt die Nr. 285 (63,7). Diese Probe ist völlig mehlig und wirkt ausgelöst. Der Verfasser ist der Meinung, daß diese Probe, wie auch die folgende, wahrscheinlich Steinsalzgehalt aufwies, dessen Nachweis heute kaum noch möglich ist. Die Nr. 287 (20,1), die einer "pied-d'alouette"-Bank entspricht, zeigt ähnliche Auslösungen, die sich vor allem an und zwischen den einzelnen Gips-xx bemerkbar machen, die in Form und Aussehen unklar und trübe wirken, gegenüber den sonst ziemlich scharfen und klaren xx.

Es erscheint dem Verfasser daher wahrscheinlich, daß innerhalb der "deuxième masse" bei dem geringen Wasserstand, der den "pied-d'alouette"-Bänken entsprechen dürfte, sicherlich auch mehrmals die Konzentration bis zur Steinsalzausscheidung vorgeschritten ist.

cc. Die "marnes-d'entre-deux-masses"

Diese Mergeleinschaltung von etwa 4 m in Cormeilles-en-Parisis zwischen den beiden oberen und hauptsächlich gebauten Massen (daher der Name!) besteht aus einem Wechsel von Tonen, Mergeln, Kalk und Gips. Marine Ingressionen

sind durch Fossilfunde belegt.Ebenso erscheint aber auch sicher,daß die kontinentalen Zuflüsse stärker über die sonstigen Grenzen hinaus wirkten.Von R.SOYER und A.CAILLEUX (1960) wird auch ein Gehalt an $SrSO_4$ erwähnt.

Da sich die zwischen den einzelnen Gipsmassen lagernden Mergel auch im "calcaire de Champigny" verfolgen lassen sollen,besteht durchaus die Möglichkeit,daß diese Perioden wesentlich höheren Wasserständen entsprachen,wobei unter anderem auch die relativ scharfe Trennung zwischen den kontinentalen Zuflüssen und dem marinen Bereich verwischt wurde und eine wesentlich stärkere Veränderung des Meerwassers durch die stärkere Vermischung mit den Zuflüssen gegeben war,sodaß auch eine Coelestinausscheidung ohne Gipsausscheidung lokal durchaus möglich war.

Extrem hohe q-Werte liegen in den Proben des Verfassers zwar nicht vor,doch wurden vorwiegend nur Gipsproben untersucht,während die Karbonat- oder Mergelproben weitaus eher für eine Coelestinausscheidung in Frage kommen.

Bis auf die Probe Nr.244 (6,2),die ziemlich rein ist, weisen alle anderen Proben mittlere bis höchste Karbonatgehalte auf.Eine Gliederung nach den Karbonatgehalten entspricht bei Betrachtung aller Proben nicht den q-Werten.In den einzelnen Vorkommen ist diese Gliederung jedoch möglich,soweit man diese bei der geringen Zahl der Proben für reell halten will.

Vaujours:

Nr.311 (4,5) / 312 (4,9) / 703 (8,7) / 313 (22,5)

Neuilly-Plaisance:

Nr.280 (2,9) / 281 (6,9)

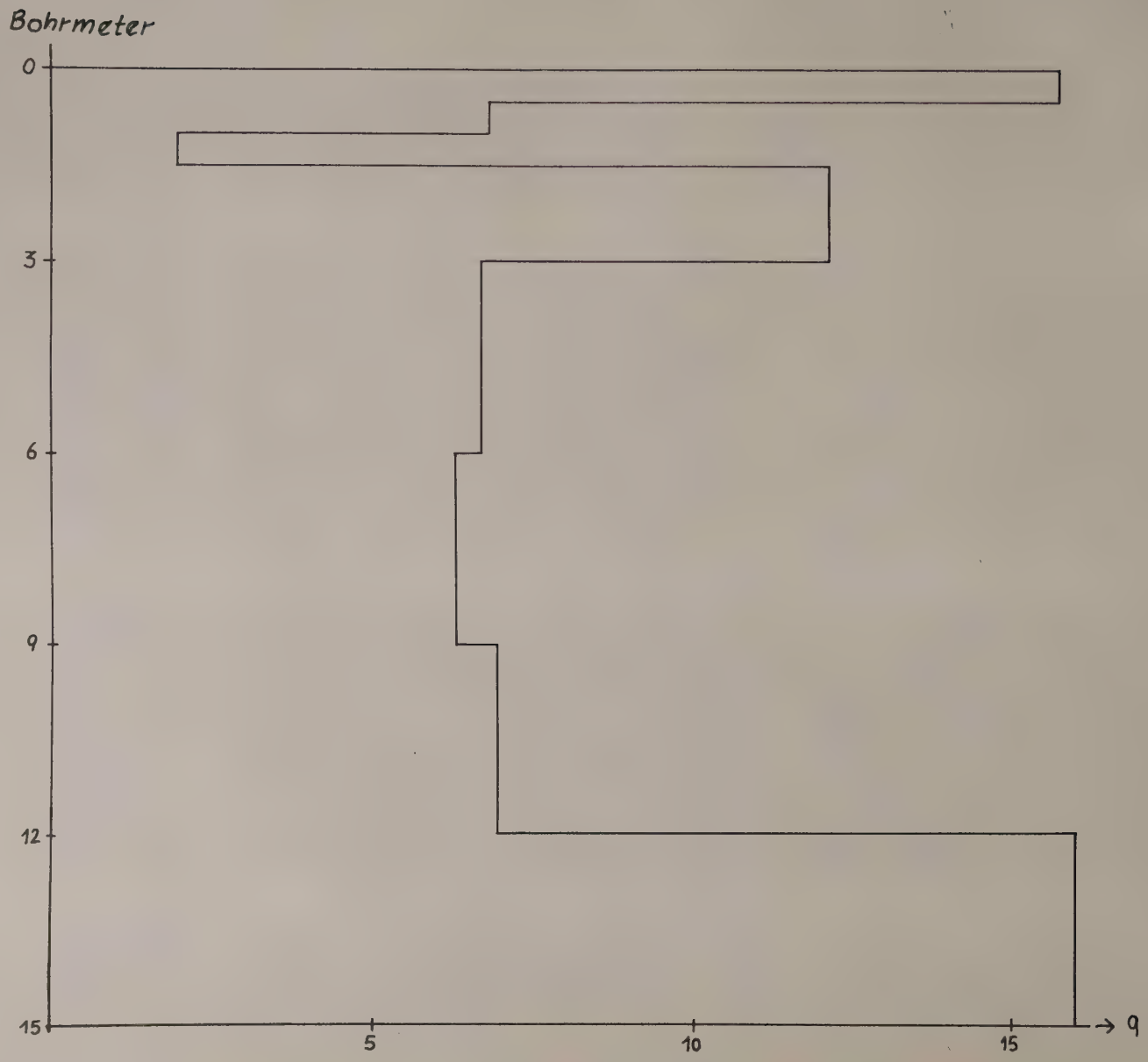
Cormeilles-en-Parisis:

Nr.244 (6,2) / 243 (19,0)

dd. Die "premiere masse" oder "grande masse"

Fast ohne Mergeleinschaltungen und nur aus zuckerkörnigen Gipsen aufgebaut,erreicht diese Masse im Durchschnitt 15-20 m Mächtigkeit.Es erfolgt eine grobe Gliederung in "plâtres durs" an der Basis,"plâtres demi-durs" in der Mitte und "plâtres tendres" in den höch-

ABB. 17



VAUJOURS (E von Paris)

Bohrung in der "Haute masse" des Ludien

sten Schichten.Diese Bezeichnungen entsprechen ungefähr der Härte des Gipsgesteins und damit in etwa wohl der diagenetischen Verfestigung.Als einzigen Leithorizont der Serie hebt sich eine geringmächtige Schicht geschichteten Gipses wenige Meter unter dem Hangenden ansprechen,"la ceinture de la reine".

Da in Vaujours die Gewinnung des Gipses durch Großbohrlochsprengungen erfolgt,hatte der Verfasser die Möglichkeit,wenigstens an einer Stelle ein ziemlich vollständiges Profil zu nehmen.Die Löcher werden mit einem Preßluftbohrgerät gebohrt,dessen Bohrmehl zur Analyse verwendet wurde.Da der Bohrfortschritt sehr groß ist,war es nicht möglich,eine größere Zahl von Einzelproben zu nehmen.Die Proben sind relativ gut als Durchschnittsproben der gebohrten Schichten anzusprechen,da das Bohrmehl sofort und vollständig ausgeblasen wird und Absätze im Bohrloch,die bei gelegentlichem Ablösen die Proben verfälschen können,infolge des trockenen Gesteins nicht vorkamen.Da die Bohrungen nicht vollständig bis zur Unterkante des Gipses gehen,fehlt im Profil (Abb.17) eine Mächtigkeit von 1-2 m.

Bei der Betrachtung des Profils muß der Verfasser auf einen Irrtum hinweisen,der bei unkritischer Deutung leicht erfolgen kann.Es erscheint,daß ein großer Teil der Proben,zumindest in den mittleren Partien,einem q von 6-7 entspricht.Wie die Einzelproben zeigen,ist jedoch gerade die Zahl der Proben,die mittlere q-Werte aufweisen,sehr gering.Von 31 Einzelproben der verschiedenen Fundpunkte,jedoch alle aus der "première masse", weisen 16 Proben q-Werte kleiner als 3 auf.Zehn Proben liegen über q = 15 und fünf Proben zwischen diesen Werten.Der Verfasser nimmt an,daß diese auch nur Mittelbildungen zwischen niedrigen und hohen q-Werten darstellen.

Auch die Betrachtung der obersten 1,5 m der Bohrung zeigt dies.Der Verfasser hatte zuerst versucht,wesentlich kleinere Einheiten zu erfassen,was er dann wegen

des großen Bohrfortschrittes aufgeben mußte. Die drei ersten in kleineren Abständen genommenen Proben zeigen nun deutlich zuerst einen hohen, dann einen mittleren und zuletzt einen niedrigen q-Wert. Der Verfasser ist davon überzeugt, daß, abgesehen von einer sicherlich noch möglichen feineren Gliederung, die zweite Probe mit dem mittleren Wert nur einen Durchschnitt aus den Werten der 1. und 3. Probe darstellt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist also, daß faktisch in dieser Ablagerung nur sehr niedrige und sehr hohe q-Werte eine geologische Realität darstellen. Als Obergrenze der niedrigen q-Werte ergibt sich etwa q = 3. Eine Untergrenze für die hohen Werte läßt sich nicht genau geben, da auch die niedrigsten noch Durchschnittswerte darstellen können. Vielleicht käme der Wert von q = 25 der Untergrenze nahe.

Auf die möglichen Konsequenzen für die Höhe des isomorphen Sr-Einbaues im Gips hat der Verfasser schon früher hingewiesen. Die hohen q-Werte sind sicherlich auf eine Coelestinausscheidung zurückzuführen, zumal sie in etwa den vom Verfasser für den Beginn der Coelestinausscheidung berechneten Werten entsprechen. Es besteht die Möglichkeit, daß diese Coelestinausscheidung auf die erreichte Konzentration allein zurückzuführen ist, oder es kann auch eine entsprechende Veränderung der Meerwasserlösungen durch die bikarbonatischen Festlandszuflüsse vorliegen. Der Verfasser hält beide Möglichkeiten für wahrscheinlich. Eine etwas größere Wahrscheinlichkeit ergibt sich vielleicht für die zweite Möglichkeit, da die drei höchsten Karbonatgehalte (über 10 % CO_3) alle mit hohen q-Werten zusammenfallen. Die übrigen Werte streuen jedoch alle in einem Bereich bis 6 % CO_3 ohne Bezug auf die q-Werte.

Es ist selbstverständlich am wahrscheinlichsten, daß beide Möglichkeiten zusammen wirken können. Die Veränderung der Meerwasserlösungen durch bikarbonatische Zuflüsse wird ja nur selten soweit gehen, daß eine Coelestinaus-

scheidung vor einer Gipsausscheidung stattfindet. In den meisten Fällen wird lediglich der Beginn der Coelestinausscheidung näher an den Beginn der Gipsausscheidung verschoben.

Mit Sicherheit lassen die hier vorliegenden q-Werte die Aussage zu, daß der von GERMAN MÜLLER angenommene Beginn der Coelestinausscheidung vor dem Beginn der Gipsausscheidung wenigstens in dieser Folge nicht zutreffen kann. Nach den sehr niedrigen q-Werten (kleiner als drei) läßt sich mit großer Sicherheit aussagen, daß diesen Proben jede Beimengung von Coelestin fehlt. Da trotz des Ausfallens von Gips sowohl Sulfat- wie Sr-Konzentration laufend ansteigen, müßte in jeder Phase der Gipsausscheidung eine gegenüber den q-Werten kleiner als drei merkliche Coelestinausscheidung vorliegen.

Trotz der groben Probennahme lässt das gegebene Profil doch die Aussage zu, daß zu Beginn und gegen Ende der Ablagerung der "haute masse" die Faktoren, die zur Coelestinausscheidung führten, stärker waren oder häufiger auftraten als in der Hauptmasse der Ablagerungen.

Da die untersuchten Einzelproben für die jeweiligen Folgen keinen speziellen Aussagewert besitzen, sollen diese ohne weitere Angaben aufgeführt werden.

Vaujours:	Plâtre tendre	Nr.316 (20,7) / 705 (32,6)
	Pl. demi-dur	Nr.317 (4,9) / 318 (2,3)
	Pl. dur	Nr.319 (31,4) / 320 (25,9)
	Lesestück, ohne Bezug	Nr.704 (1,1)

Die letzte Probe ist von Interesse, da sie nur aus größeren Gipslinsen von 3-6 mm, fast ohne jedes Bindemittel, besteht.

Carnetin		Nr.345 (95,6) / 346 (104,7)
		347 (1,9)
Chénay-Gagny:	Pl. tendre	Nr.341 (1,3) / 342 (1,3)
	Pl. demi-dur	Nr.340 (72,6)
	Pl. dur	Nr.339 (27,7)
Noisy-le-Sec:		Nr.350 (1,7) / 351 (1,7)

Neuilly-Plaisance:		Nr.274 (2,3) / 276 (1,7)
		277 (1,7) / 278 (1,9)
		279 (3,0)
Cormeilles-en-Parisis:		Nr.252 (7,0) / 253 (2,9)
		254 (7,5) / 255 (1,0)
		256 (7,7)
Gagny:	Pl. tendre	Nr.338 (25,4)
		337 (2,2)
	Pl. dent-dur	Nr.336 (1,6)
	Bl. dur	Nr.335 (15,3)
		333 (1,4)

Die Proben von Gagny wurden orientiert entnommen, sind aber dennoch viel zu gering, um eine Entwicklungsreihe zu zeigen.

Bei der Häufung von Proben mit mittleren q-Wert in Cormeilles-en-Parisis könnte auch die Möglichkeit einer nicht zufälligen Mittelwertbildung bestehen. Für die übrigen Fundpunkte ändert sich dadurch jedoch nichts an den gemachten Aussagen.

ee. Die weitere Abfolge

Über der "haute masse" folgt eine größere Zahl von Mergellagen, die immer wieder auch Gipseinschaltungen aufweisen. Die betreffenden Gipsbänke sind jedoch meist nur ziemlich lokal entwickelt. Nach R.SOYER und A.CAILLEUX (1960) tritt nun wieder Coelestin auf. Wahrscheinlich ist ein wesentlich stärkerer Einfluß des Meeres anzunehmen, da die Zufuhr der Tonkomponente in den früheren Ablagerungen meist einmal schon durch das Meer erfolgte, während die Festlandaufbrüche vorwiegend Karbonate lieferten.

Direkt über den Gips folgen die "marnes bleues", die vorwiegend tonig entwickelt sind. In ihnen finden sich noch eine ganze Reihe von Gipslagen mit relativ weiter Verbreitung.

Vaujours:	Nr.322 (17,3) / 323 (134,0)
Argenteuil:	Nr.267 (5,0) / 269 (35,5)
Cormeilles-en-Parisis:	Nr.261 (18,2)

Die Werte liegen fast alle hoch,was bei der wohl sehr lokalen Entwicklung der einzelnen Lagen,also der geringen Beckengröße,kaum verwundert.

Über den "marnes bleues" folgen die "marnes blanches", die wesentliche Kalkgehalte aufweisen,also wohl einem Überwiegen der Festlandszufuhr entsprechen.Gipsvorkommen sind in ihnen nicht bekannt,doch bildet den Abschluß dieser Serie,oder auch den Beginn der nächsten,eine stärkere Gipsbank,"le Marabet".Diese Gipsbank ist nur im direkten Bereich der "synclinal de la Seine" von Paris nach NW bekannt,weist aber doch gegenüber den einzelnen Gipseinschaltungen in den marnes bleues eine relativ größere Verbreitung auf.Dem entsprechen auch die q-Werte,Nr.264 (3,8) von Cormeilles-en-Parisis und Nr. 270 (3,2) von Argenteuil.

Über dem "Marabet" folgen als Basis des Sannoisien die "glaises à Cyrènes",die noch geringe Gipsmengen aufweisen,Nr.272 (3,4) von Argenteuil.Mit den darüber folgenden "marnes vertes" ist die Periode der Gipsausscheidung im Pariser Becken praktisch beendet.

2. Weitere tertiäre Vorkommen

Mazan,La Roque und Malemort

Die drei Vorkommen liegen im Dép. Vaucluse am Ostrande des Rhône-Beckens.Sie gehören dem Oligocän (wahrscheinlich Stampien) an.Nähere Einzelheiten sind dem Verfasser nicht bekannt.

Malemort	Nr.857 (6,5)
La Roque	Nr.863 (46,2)
Mazan	Nr.858 (202)

Es zeigen sich starke Streuung und sehr hohe Werte,was wahrscheinlich kleinen,lokalen Becken entspricht.

Hohenhöwen/Hegau

Vom Hohenhöwen sind zwei Gipsvorkommen im Obermiocän bekannt,die von H.RECK (1923) als nicht durch Eindunstung von Salzlösungen entstanden angesprochen wurden.Da bisher außer diesen beiden Fundpunkten keine weiteren auf-

gefunden wurden, und diese sich auf einer tektonischen Linie befinden, spricht ihnen H.RECK (1923) die Eigenschaft eines stratigraphischen Horizontes ab und deutet sie als prävulkanisch in der Art, daß Solfataren die noch kaum abgesetzten Schichten des Obermiocäns durchdrungen, zersetzt, umgewandelt und mit Gips durchtränkt hätten.

Nr.187 (12,0) / 188 (30,5) / 192 (22,3)

Die Gliederung nach Karbonatgehalten stimmt mit der Höhe der q-Werte überein. Für die Rückstandsgehalte trifft dies nicht ganz zu, doch enthalten die beiden höheren Werte wesentlich mehr Löserückstand als der niedere.

Die Angaben von H.RECK (1923) lassen sich am ehesten so verstehen (was nicht ausdrücklich beschrieben ist), daß die ursprünglich karbonatischen Sedimente durch aufsteigende Lösungen oder Gase mit Schwefelsäure- bzw. SO_3-Gehalten zu Gips umgewandelt wurden. Es ist kaum anzunehmen, daß solche Lösungen, die freie Schwefelsäure enthalten, und noch weniger die Gase, im Verhältnis zu dieser nennenswerte Sr-Mengen transportieren werden, sodaß die Sr-Mengen nur aus dem zersetzten Kalk stammen könnten. Bei den hohen vorliegenden q-Werten müßten ganz außergewöhnlich Sr-reiche Karbonate vorgelegen haben. Dem steht entgegen, daß der absolute Gehalt der Probe mit dem höchsten Karbonatgehalt wesentlich geringer ist als bei den beiden anderen.

Da auch die Ausbildung der linsenförmigen Gips-xx in der dichteren Karbonatgrundmasse gut mit einwandfrei marinen Proben (Pariser Becken) zu vergleichen ist, ist der Verfasser davon überzeugt, daß auch das Vorkommen am Hohenhöwen ein marines Gipsvorkommen darstellt, wenn auch nur von recht geringer Beckengröße.

g. Die alpinen Gipsvorkommen

Proben standen zur Verfügung aus den Werfener Schichten (wahrscheinlich Perm) und von Gostritz am Semmering (Alter dem Verfasser unbekannt).

Da die Einzelproben von verschiedenen Fundpunkten vorliegen, lässt sich nur eine Aussage machen. Die Gipsablagerungen in den Werfener Schichten sind infolge der niedrigeren und gleichmäßigeren q-Werte sicher in einem größeren Becken abgelagert worden, was ja auch durch die Steinsalz- und Kalisalzvorkommen bestätigt wird. Das Vorkommen am Semmering scheint dagegen eher lokalen Charakter aufzuweisen.

Vorderbrühl/Wien
Nr.576 (13,4) / 585 (3,2) / 586 (3,0) / 587 (4,1)
Mooseck b.Golling/Salzburg
Nr.597 (2,9) / 734 (5,2)
Hallstatt/Oberösterreich
Nr.731 (4,8) / 759 (8,5)
Hall in Tirol
Nr.590 (6,8)

Göstritz am Semmering/Nieder-Österreich
Nr.583 (39,6) / 584 (10,7)

Von Herrn Prof.Dr.H.MEIXNER waren dem Verfasser freundlicherweise zwei Proben des durch Bohrungen erfassten metasomatischen Gipses aus dem Hüttenberger Erzberg in Kärnten zur Verfügung gestellt worden.

Die Ergebnisse der beiden Proben Nr.448 (1,5) und 449 (7,9) liegen so, daß ein Bezug auf normalen sedimentären Gips jederzeit möglich erscheint. Die Deutung als normales sedimentäres Vorkommen würde dem Verfasser eher zusagen, als die von H.MEIXNER (1957) vorgenommene Deutung einer Sulfatmetasomatose.

Nach Meinung des Verfassers lassen sich die vorgefundenen Erscheinungen in der Lagerung, im Chemismus (Sr und Ba) sowie in den Strukturen auch auf normal sedimentären Gips zurückführen. Daß aus vergleichbaren metamorphen Gesteinen Kärntens keine ähnlichen Bildungen bekannt sind, kann trotz allem eine Folge ungenügender Beobachtung sein (sehr tiefgehende Auslaugung), vor allem aber muß man von der Vorstellung abgehen, daß die Gipsvorkommen der geologischen Vergangenheit immer große

Ausmaße besitzen mußten. Je kleiner die Ausmaße eines Beckens, desto geringer sind die Chancen, daß es im Verlaufe der geologischen Entwicklung erhalten bleibt. Obwohl uns aus der Jetztzeit kleine und kleinste Gipsablagerungen zur Genüge bekannt sind und sich diese auch noch in älteren Formationen (Tertiär und Keuper) nachweisen lassen, wird doch in etwa zur Voraussetzung gemacht, daß in älteren Formationen nur große Gipsablagerungen zu erwarten sind, da bisher nur solche bekannt geworden sind. Wenn der Verfasser an dieser Stelle auf das Vorkommen am Hohenhöwen hinweisen darf, so wurde dort auch vor allem deshalb auf eine anormale Entstehung geschlossen, weil die Gipsablagerung nur sehr geringen Umfang aufwies und in vergleichbaren Schichten keine weiteren Gipsvorkommen bekannt waren.

Es ist anzunehmen, daß eine eventuelle primäre Gipsablagerung im Verlaufe der Metamorphose die Möglichkeit hatte, aus den detritischen Anteilen die gleichen Mineralien zu bilden, wie sie auch in den Marmoren entstanden. Daß Verdrängungen von Karbonaten durch Gips vorkommen, ist nicht außergewöhnlich. Solche Verdrängungen sind zum Beispiel auch aus den Grundgipsschichten des Keupers bekannt (Ersatz von Myophorienschalen im Dolomit durch Gips). Eine Herkunft des Gipses von außerhalb der Folge ist dazu nicht notwendig.

b. Weitere Vorkommen

Die folgenden Proben sind Einzelproben verschiedener Fundpunkte, über die der Verfasser meist keine näheren Angaben machen kann.

Röt:	Reitlingstal im Elm	Nr.686 (1,0)
	Göschwitz bei Jena	Nr.752 (6,6)
	Hotzelberg bei Friedrichroda (?)	Nr.753 (7,2)

Halde der ehemaligen Grube "Kupferrose" bei Bad Lauterberg/Harz; eventuell hydrothermale Herkunft. Nr.766 (4,5)

Nr.883 (5,9) , rote Gips-x-Einsprenglinge in hellroter Grundmasse (gleiche Stücke erhielt der Verfasser später von Königslutter).

Arnave/Ariège/Frankreich Nr.560 (6,0)
Ein sehr schön grobkristalliner Anhydrit.

St.Benoit bei Digne/Frankr. Nr.882 (6,8)

Lac Chécroui,Courmayeur/Frkr.Nr.442 (26,7)
Muschelkalk-Keuper.

1. Die q-Werte der nicht aus Meerwasserlösungen hervorgegangenen Gipse

Diese Sammelgruppe hat vor allem zwei Gemeinsamkeiten. Einmal lassen sich über die Konzentrationsverhältnisse bei ihrer Entstehung nur qualitative Angaben machen,zum anderen aber ist mit wenigen Ausnahmen die Ausgangslösung sicherlich Sr-ärmer als eine Meerwasserlösung gleicher Ca-Sulfatkonzentration,weshalb die q-Werte niedriger als bei den marinen Gipsen sind und maximal den Werten entsprechen,die als Erstausscheidungen aus unveränderten Meerwasserlösungen anzusehen sind.

Es ist bemerkenswert,daß die niedrigsten gemessenen Werte,die eindeutig noch über der Nachweisbarkeitsgrenze liegen,nur um das drei- bis fünffache dessen kleiner sind,was als häufigster Wert auftritt,abgesehen von den erwähnten Extremwerten Diese geringe Spanne hat der Verfasser schon in einem früheren Kapitel damit erklärt, daß der Verteilungsfaktor bei sehr geringen Sr-Konzentrationen anscheinend sehr groß ist und so durch die entgegengesetzte Entwicklung von Verteilungsfaktor und Konzentration die q-Werte relativ wenig streuen.

Die untersuchten 77 Proben lassen sich in drei Gruppen aufgliedern.

1.Fasergipse (37 Proben)
2.Marienglas (30 Proben)
3.Gips xx aus Tongruben und ähnliche (10 Proben)

1.Fasergipse

In seiner Diplomarbeit hat sich der Verfasser eingehend mit der Genese der Fasergipse befasst und dabei am Beispiel des Grundanhydrits im Saarfels zeigen können,daß die Fasergipsgenese ursächlich mit der Tektonik zusam-

menhängt,die durch die Bildung offener Klüfte die Möglichkeit zur Fasergipsbildung bietet.

Obwohl der Mechanismus der Lösungs- und Abscheidungsvorgänge noch nicht eindeutig zu erklären ist,lassen sich doch folgende wichtigen Punkte skizzieren:Druckdifferenz zwischen Kluft und Gestein,Mitwirkung von Steinsalzgehalten und Lösungstransport in der Kluft. Eine Bildung der Gipsfasern durch ein Wachstum durch Poren,wie es R.SCHMIDT (1914)vorgeschlagen hat,trifft sicher nicht zu.

Betonen möchte der Verfasser,daß die Fasergipsgenese daher nicht mit Oberflächenerscheinungen wie der Vergipsung von Anhydrit oder der Marienglasbildung vergleichbar ist.Der Verfasser legt deshalb Wert auf diese Feststellung,da bei einigen Proben eine eventuelle Sr-Anreicherung gegeben ist,die auf eine Sr-Verarmung im Ausgangsgestein schließen lassen könnte.Zu der von GERMAN MÜLLER (1962) angenommenen Sr-Verarmung bei der Vergipsung kann daher diese Erscheinung nicht herangezogen werden.

In der eindeutig größeren Zahl der Fälle stellt die Fasergipsbildung eine Trennung von Sr und Gips dar.28 der 37 Proben liegen im q-Wert unter oder bei q = 1.0b das Sr im Gestein verblieben,an anderer Stelle vor dem Gips ausgeschieden oder in der Lösung weitergewandert ist, ist kaum zu entscheiden Es sind dies die Proben:

Nr.3 (0,7) / 16 (0,7) / 22 (0,7) / 86 (0,7) / 111 (1,0) 626 (0,4) / 697 (0,5) / 698 (0,3) von Saarfels; 76 (0,6) von Siersburg; 784 (0,8) von der Hütschersmühle bei Siersburg; 836 (0,5) von Seckach; 742 (0,6) und 457 (0,5) aus dem Wutachtal/Schwarzwald; 660 (0,9) von Stuttgart; 452 (0,6) von Dottenheim/Mainfranken; 531 (0,6) von Iphofen; 455 (1,0) von Mühlenberg/Harz; 851 (1,1) von Timmenrode/Harz: 880 (0,6) von Quedlinburg; 761 (0,7) von Bad Blankenburg/Thür.; 556 (0,7) und 754 (0,6) von Gotha; 695 (0,7) von Schmerbach/Kreis Gotha; 456 (0,6) und 762 (0,9) von Jena; 710

(0,5) von Unterwellenborn bei Saalfeld/Thür.; 557 (0,4) von Rüdersdorf bei Berlin; 588 (0,5) von Vorderbrühl bei Wien.

Es verbleiben noch 9 Proben mit eindeutig höherem Sr-Gehalt.

Nr. 751 (2,0) von Göschwitz bei Jena
823 (3,0) von Seckach/Baden
23 (3,1) von Saarfels (rot)
119 (3,3) von Saarfels
700 (3,4) von Saarfels (rot)
803 (3,5) von Altwiesloch/Baden
661 (5,1) von Stuttgart (rot)
18 (5,6) von Saarfels (rot)
544 (26,1) mittlere Estherienschichten (rot)
am Schwanberg bei Iphofen

Es ist auffallend, daß ein großer Teil der Proben kräftige rote Farben aufweist, doch besteht wohl kein direkter Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen. Die roten Fasergipse treten in Saarfels vor allem dort auf, wo im unteren Teil der Zwischenbildungen rote Gipslagen anzutreffen sind. Gleichzeitig ist diese ganze Zone auch versalzen und weist teilweise höhere q-Werte auf. Auch für die nicht von Saarfels stammenden Proben (vor allem Nr. 544) läßt sich auf Grund des starken Festlandseinflußes auf primär hohe Sr-Gehalte schließen. Damit dürfte dieser Faktor wohl eine wesentliche Rolle spielen. Vielleicht könnte die starke Rotfärbung einen Hinweis auf die Art der lösenden Wässer geben.

2. Marienglas

Das Marienglas ist eine ausgesprochene Bildung der Auslösungszone von Gipsvorkommen. Nach den Berechnungen des Verfassers (Diplomarbeit) ist eine Bildung dort möglich, wo Gipslösungen auf Kalke treffen. In sehr vielen Fällen dürfte es sich aber um eine reine Umlagerung am Rande der Auslösungszone handeln, die auf die gleichen Ursachen wie die Porphyroblastese zurückzuführen ist.

Bei der Auflösung von Gipslagern ist nun entweder eine

völlige Auflösung des Gesteins oder auch eine Auflösung unter teilweiser Rückstandsbildung von Sr-Mineralien denkbar. In jedem Falle wird aber die Sr-Konzentration in der Lösung geringer sein als im Meerwasser, aus dem der Gips ausgeschieden wurde, und es ist daher generell mit geringeren Werten zu rechnen.

Dieser Überlegung entsprechen die Werte:
Nr. 94 (0,7) von Saarfels; 833 (1,0) von Rohrbach-les-Bitsch; 407 (0,6) / 418 (0,8) / 420 (0,9) / 445 (0,6) vom SW-Harzrand; 438 (0,8) / 879 (0,8) von Quedlinburg; 760 (1,0) von Lägerdorf/Holstein; 859 (0,8) von Mazan/Vaucluse; 864 (0,8) von Aragona/Sizilien.

Ein beachtlicher Teil der Proben weist allerdings höhere q-Werte auf. Soweit es q-Werte bis etwa q = 2 betrifft und in wenigen anderen Fällen, handelt es sich wohl um ein größeres Sr-Angebot bei der Umlagerung bzw. um eine Umlagerung mit nur geringem Wasseraustausch. Es ist verständlich, daß bei der Umlösung einer größeren Gipsmenge durch eine begrenzte Wassermenge die Möglichkeit gegeben ist, daß sich schnell eine höhere Sr-Konzentration bildet und die Sr-Gehalte bei der Umlagerung ziemlich erhalten bleiben.

Hierunter fallen die Proben:
Nr. 81 (3,5) von Siersburg; 835 (1,3) von Seckach/Baden; 659 (1,4) von Stuttgart; 729 (1,1) von Niedersachswerfen; 692 (1,3) / 871 (3,3) / 877 (1,9) von Rottleberode/Harz; 421 (1,3) / 422 (1,5) / 885 (1,4) vom SW-Harzrand; 695 (1,6) / 875 (1,9) von Friedrichroda; 595 (1,8) / 735 (2,9) von Golling/Salzburg.

Bei den Proben Nr. 406 (3,9) und 653 (10,8), beide von Förste/Harz, besteht eine andere Möglichkeit, die auch bei den genannten Proben, wenn auch in geringerem Maße, gegeben sein kann. Bei diesen Proben, die vom Lieferanten als "zwerchgewachsen" bezeichnet wurden, handelt es sich nicht um ein einziges großes Gipsaggregat, sondern um kleinere, verschieden orientierte Marienglaspartien, zwischen denen sehr deutlich die Löserückstände des ur-

sprünglichen Basalanhydrits vorliegen.Da im Basalanhydrit durchaus die Möglichkeit zur Bildung eigener Sr-Mineralien gegeben war,besteht auch die Möglichkeit, daß diese bei der Umlösung ungelöst blieben.Setzt man in Rechnung,daß bei der Umlösung ein Teil des Gipses weggeführt werden konnte,so erscheint auch eine Anreicherung möglich.

Es wäre dies andererseits ein Hinweis darauf,daß bei Gipsgesteinen eine selektive Lösung von Gips und Sr-Mineralien möglich wäre,was Sr-reichere Rückstandssedimente bewirken würde.Damit müßten nicht alle höheren q-Werte in Sedimenten,die einen Zufluß von Festlandslösungen sicher zeigen,direkt der Meerwasserveränderung durch diese entsprechen,sondern könnten auch eine bloße Anreicherung durch entsprechende Auflösung darstellen.

Angehängt an diese Gruppe seien noch drei Analysen von Gipszwillingen (Montmartre-Zwillingen) aus dem "marnes d'entre-deux-masses" des Pariser Beckens.Diese Gips-xx finden sich in einem bestimmten Teil des Pariser Beckens, nicht jedoch in allen Gipsvorkommen.Ihre Entstehung könnte nach Meinung des Verfassers sogar syngenetisch sein,da diese,wenigstens soweit der Verfasser sie kennt, an einen ausgesprochenen "Hardground" (also eine Erosionsfläche,hier dargestellt durch eine rotbraune Rinde und Vertiefungen in der Oberfläche) gebunden sind,in den sie noch teilweise eingewachsen sind.Sie wären damit offensichtliches Produkt einer Verdünnungsphase des Meerwassers und zeigen auch entsprechend niedrige Werte. Nr.854 (0,5) / 855 (0,6) und 856 (0,4).

3. Gips-xx aus Tongruben und Ähnliche

Aus Tongruben und damit ziemlich sicher aus der Umsetzung von Sulfationen (aus der Oxydation von Sulfiden) mit Ca-Karbonat stammen folgende Proben:

Nr.678 (1,9) von Wiesloch/Baden; 683 (0,9) von Klein-Steimke bei Königslutter; 719 (0,3) von Schandelah bei Königslutter; 816 (0,8) von Helmstedt.

Es ist wohl anzunehmen,daß die vorliegenden Sr-Gehalte

aus dem Bestand der gelösten Karbonate stammen. Drei der Werte passen dabei recht gut zu einem normal isomorphen Sr-Gehalt von Karbonaten. Der Wert aus dem Wieslocher Rupelton liegt merklich höher. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Rupelton insgesamt höhere Sr-Gehalte aufweisen könnte.

In etwa anzuschließen wäre hier auch Nr. 567 (2,1), ein Gips-x aus dem Kupferschiefer von Eisleben.

Bei den drei folgenden Proben sind dem Verfasser die näheren Bedingungen der Vorkommen nicht bekannt. Die Werte liegen aber sämtlich relativ hoch. Nr. 581 (2,0) von Soos bei Baden/Wien; 721 (1,9) von Bettancourt/Seine-et-Oise; 805 (2,6) von Freienwalde/Mark Brandenburg.

Die Probe Nr. 743 (1,2) stammt aus der Braunkohle von Schirnding/Oberfranken. Die Sulfatkomponente stammt aus oxydierten Sulfiden.

Nr. 722 (2,2) ist eine Wüstenrose aus der Sahara. Ohne nähere Fundstellenkenntnis sind Aussagen unmöglich. Es darf jedoch erwähnt werden, daß die vom Gips-x eingeschlossene Sandmenge immerhin 32 % beträgt.

IX. Schlußbetrachtung

Bei den vom Verfasser bearbeiteten Proben wurden für die einzelnen Formationen die Mittelwerte berechnet. Es ergibt sich daraus folgende Reihe:

Zechstein	q = 4,2
Muschelkalk	6,1
Keuper	8,9
Tertiär	17,9

Es ergibt sich daraus der wohl eindeutige Schluß, daß die Sr-Gehalte der Ablagerungen umso höher werden, je jünger die Sedimente sind. Daraus lässt sich auch schließen, daß der Sr-Inhalt des Weltmeeres anscheinend im Laufe der Erdgeschichte sich ständig erhöht.

Dieser Trugschluß rührt daher, daß völlig außer acht gelassen wurde, daß die Auswahl der Proben, auch bei einer relativ großen Anzahl, ziemlich willkürlich ist. Die Reihe entspricht nämlich genau der Reihe eines abnehmenden Beckeninhaltes. Verglichen wurde letztlich ein ungeheuer großes Becken im Zechstein mit ganz lokalen Becken im Tertiär.

Der Verfasser möchte diesen möglichen Trugschluß an das Ende der Arbeit stellen, um nochmals eindringlich zu betonen, daß der Sr-Gehalt in den Ca-Sulfatgesteinen, vor allem in der Form des q-Wertes, zwar eine echte Aussagekraft besitzt, daß es aber einer sehr guten Kenntnis der gesamten Ablagerung bedarf, um richtige Schlüsse zu ziehen.

8. Zusammenfassung

Der Verfasser hat über 450 Proben von Anhydrit- und Gipsgesteinen und weiteren Gipsproben auf den Sr-Gehalt untersucht und Rückschlüsse auf die Ca-Gehalte bezogen. Der so erhaltene q-Wert wurde zunächst diskutiert, um seine Aussagemöglichkeiten zu erfassen. Besonders wichtig sind dabei die Möglichkeiten des isomorphen Sr-Einbaus in den Ca-Sulfaten sowie die Beimengung von eigenen Sr-Mineralien, insbesondere Coelestin und Strontianit, die beide rechnerisch beurteilt wurden.

Wesentlich für den q-Wert sind Veränderungen des Meerwassers. Neben anderen wurden als wichtigste die Sulfatreduktion und der Zufluß von bikarbonatischen Festlandslösungen berechnet.

Die durchgeführten Analysen ermöglichten eine Abgrenzung der isomorphen Einbaugrenze von Sr in Gips zwischen q = 3-7. Größere q-Werte sind sicher durch eigene Sr-Mineralien bedingt.

In den einzelnen untersuchten Serien konnten durch die Proben teilweise Gliederungen begründet werden, die auf größere Entfernungen zu verfolgen sind. In vielen Fällen gibt der q-Wert direkten Aufschluß über die Höhe der Meerwassersalzkonzentrationen bei der Ablagerung.

Die Wirkung der Sulfatreduktion erscheint sicher im Zechstein 1, in den anderen untersuchten Ablagerungen sind für die Veränderung des Meerwassers, die im q-Wert zum Ausdruck kommt, die Festlandszuflüsse verantwortlich zu machen, die zusammen mit der Sulfatreduktion auch eine wichtige Rolle bei der Bildung von Coelestinlagerstätten besitzen.

Generell scheint gegeben zu sein, daß die q-Werte am Beckenrand größer sind als im Beckeninnern und daß der q-Wert mit abnehmender Beckengröße zunimmt.

Literaturverzeichnis

ABRARD, R. (1942) Observations relatives à une nouvelle note de M. Leiche sur le gypse parisien - Compte rendu sommaire des séances de la société géologique de France, S.155 (2. November) Paris 1942.

D'ANS, J. u. KÜHN, R. (1960) Bemerkungen zur Bildung und zu Umbildungen ozeanischer Salzlagerstätten - Kali und Steinsalz, Heft 3/1960, S.[illegible]/84, Essen 1960.

ANSELM, W. (1950) Die Wärmerechnung bei Brennöfen für Zement, Kalk, Magnesit und Dolomit - Radex-Rundschau, Heft 1, S.3-61, 1950.

BISCHOFF, F. (1950) Über den Verlauf des kaustischen Magnesitbrennens in Luft, im Vakuum und in verschiedenen Fremdgasen - Radex-Rundschau, Heft 3, S. [illegible], 1950

BORCHERT, H. u. BAIER, E. (1953) Zur Metamorphose ozeaner Gipsablagerungen - N. Jb. Miner., Abh., 86, 1, S.103-104, Stuttgart 1953.

BORCHERT, H. (1959) Ozeane Salzlagerstätten - Gebr. Borntraeger-Verlag, Berlin 1959.

BORCHERT, H. (1960) Deszendenz und synsedimentäre Senkung oder primäre Lagerbildung und Metamorphose bei den Kalilagerstätten des Oberrheintal-Grabens. - N. Jb. Miner., Abh., 94 (Festb. Ramdohr), S. 636-661, Stuttgart 1960.

BRAITSCH, O. (1962) Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten - Springer-Verlag, Berlin 1962

BRINKMANN, R. (1954) Abriss der Geologie - F. Enke-Verlag, Stuttgart 1954.

BUBNOFF, S. von (1956) Einführung in die Erdgeschichte - Akademie-Verlag, Berlin 1956.

DUBOIS,G. (1933) Succession stratigraphique des terrains secondaires,tertiaires et quaternaires de la dépression alsacienne de Saverne - Verlag Louis Jean,Gap/Hautes Alpes 1933.

DOLLOT,A.,GOUBILLE,P. u. RAMOND,G. Les grandes plâtrières d'Argenteuil -Mémoires de la société géologique de France,4^me série, tome 1^er,mémoire N^o 1,Paris 1905.

FINATON,Ch.(1942) A propos de zones bimensuelles,saisonnières et annuelles observés dans le gypse parisien - C.r.s.des séances de la soc.géol.de France,S.154 (2.November),Paris 1942.

FIRTION,F.(1952) Etude pétrographique de quelques gisements sulfatés calciques du Trias supérieur d'Alsace - Annales Universitatis Saraviensis,I,3,S.256-259,Saarbrücken 1952.

HARDER,H.(1964) Geochemische Untersuchungen zur Genese der Strontianitlagerstätten des Münsterlandes - Beitr.z.Mineral.u.Petrogr., 10,S.198-213,1964.

HERRMANN,A.G.(1961) Zur Geochemie des Strontiums in den salinaren Zechsteinablagerungen der Staßfurtserie des Südharzbezirkes - Chemie der Erde,21.Bd.,H.2,S.137-194, Jena 1961.

JUNG,W.(1958a) Frühdiagenetisch-konkretionäre Umwandlungen in den Anhydriten des Zechsteins 1 im südöstlichen Harzvorland - Symposium,Mineralsalze ozeanischen Ursprungs, Freiberger Forschungshefte,A 123,S. 95-104,Berlin 1958.

JUNG,W.(1958) Zur Feinstratigraphie der Werraanhydrite (Zechstein 1) im Bereich der Sangerhäuser und Mansfelder Mulde - Geologie,Beiheft Nr.24,S.1-87,Berlin 1958

JUNG,W.(1960) Zur Feingliederung des Basalanhydrites (Z 2) und des Hauptanhydrites (Z 3) im SE-Harzvorland - Geologie,Jhrg.9,H.5, S.526 - 555,Berlin 1960.

JUNG,W. u. KNITZSCHKE,G.(1960) Kombiniert feinstratigraphisch-geochemische Untersuchungen der Anhydrite des Zechsteins 1 im SE-Harzvorland - Geologie,Jhrg.9,H.1,S.58-72,Berlin 1960.

JUNG,W. u. KNITZSCHKE,G.(1961) Kombiniert feinstratigraphisch-geochemische Untersuchungen des Basalanhydrits (Z 2) und des Hauptanhydrits (Z 3) im SE-Harzvorland - Geologie, Jhrg.10,H.3,S.288-301,Berlin 1961.

KRUIS,A. u. SPÄTH,H.(1951) Forschungen und Fortschritte auf dem Gipsgebiet seit 1939 - Tonindustrie-Zeitung u. Keramische Rundschau, 75,H.21/22,S.341-351 u. H.23/24,S.395-399, 1951.

LEHMANN,H. u. SCHLEGEL,H. Zusammenhänge zwischen geologischer Herkunft,thermischer Behandlung u. Güteeigenschaften von Gipsen - Tonindustriezeitung u. Keramische Rundschau, 80,H.15/16,S.253-269,1956.

LOTZE,F.(1957) Steinsalz und Kalisalze,I.Teil,Gebr.Borntraeger-Verlag,Berlin 1957.

LJKJANOWA,E.I. u. USHNAJA,N.P.(1958) Über die Prozesse der Metamorphisation natürlicher Salzlösungen vom Meerestyp - Symposium,Mineralsalze ozeanischen Ursprungs,Freiberger Forschungshefte,A 123,S.61-69,Berlin 1958.

MEIXNER,H.(1957) Eine Gipsmetasomatose in der Eisenspatlagerstätte des Hüttenberger Erzberges, Kärnten - N.Jb.Miner.,Abh.91 (Festband Ramdohr),S.421-440,Stuttgart 1957.

MÜLLER,GERHARD (1960) Die Gipslagerstätten des Mittleren Muschelkalks im Saarland - Unveröff. Diplomarbeit,Saarbrücken 1960.

MÜLLER,HERMAN (1962) Der Geochemismus des Strontiums in oberen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der sedimentären Coelestinlagerstätte von Hemmelte-West (Süd-Oldenburg) - Geologie,Beiheft Nr.35,S.1-90, Berlin 1962.

NOLL,W.(1933) Geochemie des Strontiums - Chemie der Erde,Bd.8,S.507-600,Jena 1933/34.

RECK,H.(1923) Die Hegau-Vulkane - Berlin 1923.

RICHTER-BERNBURG,G.(1960) Zeitmessung geologischer Vorgänge nach Warvenkorrelationen im Zechstein - Geolog.Rundschau,Bd.49,H.1,S.132-148,Stuttgart 1960.

SCHACHL,E.(1954) Das Muschelkalksalz in Südwestdeutschland - N.Jb.Geol.u.Paläont.,Abh.98,3, S.309-394,Stuttgart 1954.

SCHMIDT,R.(1914) Über die Beschaffenheit und Entstehung paralleifasriger Aggregate von Steinsalz und Gips - Kali,8,161 ff,1914.

SOYER,R.(1942) A propos de la microstratification des cristaux de gypse et de la présence de bancs gypseux dans les glaises à Cyrènes à Cormeilles-en-Parisis - C.r.s.des séances de la soc.géol.de France,S.155 (2. November),Paris 1942.

SOYER,R. u. CAILLEUX,A.(1960) Géologie de la région parisienne - Sammlung "Que sais-je",Nr. 854,Paris 1960.

WALJASCHKO,M.G.(1958) Die wichtigsten geochemischen Parameter für die Bildung der Kalisalzlagerstätten - Symposium,Mineralsalze ozeanischen Ursprungs,Freiberger Forschungshefte,A 123,S.197-235,Berlin 1958.

WERNEKE,L.van(1917) Profile durch den Mittleren Muschelkalk - Mitteilungen der Geol. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen,Bd.X,Straßburg 1917,S.335-365.

Analysentabellen

Eine Beschreibung des Analysenganges und der angewandten Verfahren findet sich S.84 ff.

Spalte 1 enthält die Proben-Nr., die auch im Text angeführt ist.

Spalte 2 gibt den Fundpunkt an. Im Textteil sind teilweise genauere Angaben gemacht. Ebenso sind dort die stratigraphischen Angaben zu entnehmen. Dazu sind in

Spalte 3 die Seitenzahlen angegeben, in denen die betreffenden Proben besprochen sind.

Spalte 4 Ca-Gehalte in %.

Spalte 5 Sr-Gehalte in %.

Spalte 6 q-Werte.

Spalte 7 Rückstand, zuzüglich SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3, in %.

Spalte 8 Wassergehalte in %. In den Werten sind teilweise inbegriffen gediegener Schwefel und Bitumina.

Spalte 9 SO_4-Gehalte in %.

Spalte 10 CO_3-Gehalte in %.

Spalte 11 Berechnete Mg-Gehalte, sofern diese 0,5 % übersteigen, in %.

Spalte 12 Weitere Bestandteile.

Spalte 13 Summe der Bestandteile in %.

1	2	3	4	5	6
2	Saarfels	121	22,0	0,124	5,8
7	–	160	23,0	0,016	0,7
8	–	121	21,5	0,053	2,6
9	–	121	21,5	0,085	4,1
12	–	121	20,5	0,084	4,4
14	–	121	22,5	0,090	4,1
15	–	121	21,5	0,109	5,2
16	–	160	23,0	0,015	0,7
17	–	121	21,0	0,371	27,1
18	–	161	23,0	0,127	5,6
19	–	121	22,0	0,070	6,3
22	–	160	23,0	0,017	0,7
23	–	161	23,0	0,072	3,1
24	–	121	23,0	0,094	4,2
25	–	121	23,0	0,101	4,5
26	–	121	22,0	0,074	3,4
27	–	121	22,5	0,114	5,4
28	–	121	22,5	0,099	4,6
29	–	121	22,0	0,103	4,9
33	Ihn	(14)	23,0	0,115	5,1
34	–	(14)	22,5	0,100	4,5
35	–	(14)	23,5	0,101	4,5
37	–	(14)	23,0	0,111	5,0
38	–	(14)	21,0	0,100	4,8
39	–	(14)	23,0	0,119	6,6
40	–	(14)	16,0	0,070	4,9
41	–	(14)	16,5	0,098	7,1
42	–	(14)	14,0	0,134	10,7
43	–	(14)	20,5	0,115	6,6
44	–	(14)	22,5	0,127	6,4
46	–	(14)	20,5	0,098	4,8
47	–	(14)	19,5	0,135	7,1
48	–	(14)	23,0	0,105	4,6
49	–	(14)	17,0	0,071	4,2
50	–	(14)	21,0	0,108	5,5
51	–	(14)	20,0	0,089	4,9
52	–	(14)	23,5	0,108	5,0
53	–	(14)	22,5	0,121	5,7
54	–	(14)	21,5	0,128	6,4
55	–	(14)	23,0	0,118	5,6
56	–	(14)	23,0	0,119	5,4
57	–	(14)	22,5	0,118	5,5
59	–	(14)	20,5	0,101	4,9
63	–	(14)	22,0	0,110	5,1
66	–	(14)	22,5	0,121	5,7
67	–	(14)	22,0	0,128	6,0
72	–	(14)	11,5	0,019	1,9
73	–	(14)	22,5	0,095	4,3
74	Siersburg	124	19,5	0,075	4,3
75	–	124	19,5	0,131	17,8
76	–	160	23,5	0,015	0,6
77	–	124	22,5	0,108	4,7
79	–	124	22,0	0,091	4,2
81	–	162	23,0	0,081	3,5

1	7	8	9	10	11	12	13
2	3,3	20,0	51,7	1,7	0,9	–	99,2
3	0,3	21,4	55,3	0,0	0,6	–	100,0
8	6,2	19,0	49,0	3,1	–	–	99,5
9	4,8	19,2	49,8	3,4	–	–	99,3
12	7,2	18,4	46,2	5,0	1,3	NaCl	98,7
14	3,9	20,9	52,6	0,3	–	–	100,3
15	8,2	19,5	50,5	0,7	–	–	100,4
16	0,2	21,2	53,1	0,0	–	–	99,5
17	5,1	12,3	33,2	23,0	4,9	–	100,3
18	0,6	21,1	52,4	0,0	–	–	99,5
19	4,3	10,2	25,2	31,9	5,9	–	99,8
22	0,4	21,2	55,1	0,1	–	–	99,8
23	0,4	21,2	55,3	0,1	–	–	100,1
24	2,7	18,9	53,7	1,4	–	–	99,8
25	1,4	20,7	53,9	0,8	–	–	99,9
26	5,4	16,2	52,2	0,7	–	NaCl	98,6
27	3,0	19,4	50,6	3,5	0,5	–	99,6
28	4,7	20,6	52,0	0,5	–	–	100,4
29	5,1	19,3	50,1	2,7	–	–	99,3
33	2,0	20,9	54,0	0,3	–	–	100,3
34	2,8	20,5	53,6	0,5	–	–	100,0
35	0,4	20,7	54,2	1,2	–	–	100,1
37	1,6	20,8	53,8	0,3	–	–	99,6
38	3,0	14,7	50,0	0,7	–	–	99,5
39	9,4	8,9	43,5	12,0	1,9	–	98,8
40	31,2	14,4	34,1	3,5	–	–	99,3
41	26,0	14,4	33,3	7,1	1,3	–	98,7
42	36,7	14,7	30,1	3,8	0,7	–	100,1
43	12,0	16,7	41,9	7,5	1,1	–	99,8
45	2,4	18,5	47,4	6,7	1,1	–	99,7
46	9,4	17,7	43,1	0,1	–	–	98,3
47	12,9	16,7	45,7	0,3	–	–	101,2
48	0,9	21,4	55,0	0,0	–	–	100,4
49	25,6	17,0	40,5	0,1	–	–	100,3
50	7,1	19,0	47,4	3,8	0,8	–	99,2
51	13,7	17,2	43,5	4,6	0,7	–	99,8
52	0,4	20,3	52,1	2,9	–	–	99,8
53	2,2	19,9	50,8	3,4	–	–	99,5
54	6,4	18,7	47,9	4,4	0,8	–	99,8
55	2,8	19,8	50,2	3,5	–	–	99,4
56	0,9	20,6	53,1	1,5	–	–	99,2
57	2,4	20,0	51,5	2,7	0,5	–	99,7
59	9,4	15,2	49,4	0,3	–	–	98,9
63	5,4	20,0	52,0	0,8	–	–	100,3
66	1,4	19,7	50,6	4,4	0,9	–	99,6
67	3,2	19,9	51,1	2,6	0,6	–	99,8
72	42,9	12,4	22,4	7,0	1,5	–	97,7
73	1,8	20,9	53,5	0,8	–	–	99,6
74	16,0	18,7	41,6	3,5	–	–	99,1
75	9,3	8,2	17,1	37,6	7,6	–	99,4
76	0,4	21,1	55,4	0,4	–	–	100,3
77	1,5	21,2	54,7	0,0	–	–	100,0
79	4,3	20,5	51,8	0,8	–	–	99,5
81	0,1	21,2	55,4	0,0	–	–	99,8

1	2	3	4	5	6
82	Saarfels	121	17,0	0,066	6,3
83	-	121	22,0	0,080	6,1
86	-	160	22,0	0,015	0,7
91	-	121	23,5	0,131	5,7
92	-	121	6,5	0,073	11,6
94	-	162	23,0	0,017	0,7
95	-	4	30,5	0,008	-
97	-	(15)	26,5	0,019	-
100	-	121	20,0	0,081	4,8
101	-	121	4,5	0,045	147,3
102	-	121	2,5	0,033	85,3
103	-	121	0,5	0,094	439,6
104	-	121	2,0	0,060	124,7
105	-	(15)	22,5	0,111	5,3
107	-	(15)	12,5	0,275	23,1
107A	-	(15)	16,5	0,139	8,7
107B	-	(15)	22,5	0,089	4,2
108	-	(15)	22,5	0,111	4,9
109	-	(15)	23,0	0,181	8,1
110	-	(15)	21,0	0,098	5,1
111	-	160	23,0	0,023	1,0
112	-	4	14,5	0,006	-
113	-	(15)	36,0	0,010	-
115	-	(15)	21,0	0,010	-
116	-	(15)	13,5	0,059	5,0
117	-	(15)	21,0	0,101	4,8
118	-	(15)	16,5	0,101	8,5
119	-	161	22,0	0,071	3,2
120	-	(15)	13,5	0,159	12,9
121	-	(15)	20,0	0,063	4,3
124	-	(15)	18,5	0,039	2,2
127	-	(15)	22,5	0,125	5,8
128	-	4	18,5	0,007	-
129	-	(15)	17,5	0,108	6,2
132	-	(15)	21,5	0,111	5,1
133	-	(15)	14,5	0,154	10,5
134	-	(15)	23,5	0,105	4,8
137	-	(15)	2,5	0,002	-
138	-	123	8,5	0,048	9,1
160	-	4	19,5	0,006	-
162	-	4	7,0	0,005	-
164	-	121	20,5	0,085	8,2
166	-	121	21,5	0,059	10,8
168	-	121	20,0	0,090	5,3
171	-	121	3,5	0,008	7,0
172	-	121	21,0	0,051	5,1
174	-	121	22,0	0,110	5,3
187	Hohenhöwen/Hegau	156	23,5	0,271	12,0
188	-	156	30,5	0,129	30,5
192	-	156	18,0	0,343	22,3
227	Cormeilles-en-Parisis	147	23,0	0,099	4,4
228	-	147	22,5	0,335	15,1
229	-	147	24,0	0,044	2,0
237	-	148	23,5	0,055	2,5

1	7	8	9	10	11	12	13
82	23,2	10,7	24,2	20,2	3,9	-	99,3
83	3,6	12,1	29,8	26,6	4,9	-	99,1
86	4,8	20,7	52,2	0,3	-	-	100,0
91	2,2	17,9	55,0	1,1	-	0,03 NaCl	99,8
92	61,8	11,2	15,2	1,2	-	NaCl	96,0
94	0,4	21,3	54,9	0,1	-	-	99,7
95	20,7	1,1	0,6	46,5	0,5	-	99,9
97	22,8	2,2	0,6	44,7	2,2	-	99,0
100	15,5	16,5	40,2	6,7	0,7	0,9 NaCl	100,6
101	73,0	5,0	0,7	12,8	2,6	1,3 NaCl	99,9
102	79,5	6,1	0,9	7,5	1,2	2,5 NaCl	100,2
103	87,5	7,1	0,6	2,0	0,6	1,3 NaCl	99,7
104	82,6	6,7	1,2	3,0	-	2,6 NaCl	98,2
105	2,6	19,4	50,1	4,2	1,3	-	100,2
107	45,0	12,4	28,8	0,0	-	-	99,0
107A	28,5	15,9	38,6	0,1	-	-	99,7
107B	1,5	19,6	50,9	4,1	0,8	-	99,5
108	1,0	21,3	53,7	0,4	-	-	99,0
109	1,7	20,7	53,5	0,7	-	-	99,8
110	6,8	18,8	46,3	5,2	1,0	-	99,2
111	2,0	21,1	54,6	0,0	-	-	100,7
112	45,7	4,3	0,4	31,0	3,8	-	99,7
113	4,1	0,9	0,8	57,0	1,4	-	100,2
115	45,8	2,1	0,6	30,9	-	-	100,4
116	42,8	12,1	28,3	2,7	-	-	99,5
117	7,3	19,5	50,6	0,5	-	-	99,0
118	29,9	12,7	28,6	9,8	1,1	-	98,7
119	4,8	20,7	52,5	0,2	-	-	100,3
120	38,9	14,0	29,8	2,8	0,5	-	99,7
121	9,7	14,1	34,2	17,7	3,7	-	99,5
124	20,3	18,4	41,9	0,7	-	-	99,8
127	3,7	20,5	52,0	1,0	-	-	99,8
128	14,1	0,8	0,5	54,4	10,8	-	99,1
129	22,6	16,5	41,6	1,2	-	-	99,5
132	4,1	20,9	52,5	0,1	-	-	99,2
133	32,4	17,2	38,8	0,1	-	-	99,6
134	0,9	20,5	53,0	1,9	-	-	99,9
137	79,4	6,3	0,5	6,7	1,3	-	98,7
138	65,9	9,1	12,6	3,5	-	-	99,6
160	9,8	1,0	0,2	57,7	11,5	-	99,7
162	68,5	6,0	0,4	15,4	2,1	-	99,4
164	7,8	8,5	23,8	31,6	6,3	-	98,6
166	5,1	5,0	11,6	47,0	9,0	-	99,3
168	11,5	16,4	41,1	8,6	1,8	-	99,5
171	77,7	6,9	2,4	7,1	1,3	-	98,9
172	7,2	8,7	21,6	35,2	6,9	-	99,7
174	3,7	19,2	50,2	3,1	0,6	-	98,9
187	0,4	20,5	54,4	1,1	-	-	100,1
188	15,5	4,7	9,5	39,4	-	-	99,7
192	20,5	16,6	37,2	6,4	0,9	-	99,9
227	0,4	20,8	53,6	1,2	-	-	99,1
228	1,4	20,7	53,5	1,4	-	-	99,8
229	0,7	20,3	52,3	3,1	-	-	100,4
237	0,8	20,7	53,7	1,4	-	-	100,2

1	2	3	4	5	6
238	Cormeilles-en-Parisis	148	25,0	0,027	1,4
239	-	147	25,1	0,451	23,8
241	-	148	23,0	0,113	5,0
243	-	150	24,5	0,308	13,0
244	-	150	23,0	0,134	6,2
252	-	154	23,0	0,157	7,0
253	-	154	23,0	0,064	2,9
254	-	154	23,0	0,162	7,5
255	-	154	24,0	0,021	1,0
256	-	154	22,5	0,174	7,7
261	-	154	22,5	0,334	18,2
264	-	155	24,0	0,080	3,8
267	Argenteuil	154	23,0	0,108	5,0
269	-	154	23,0	0,725	35,5
270	-	155	24,5	0,066	3,2
272	-	155	22,5	0,074	3,4
274	Neuilly-Plaisance	154	23,5	0,045	2,3
276	-	154	24,0	0,073	3,5
277	-	154	23,0	0,038	1,7
278	-	154	23,0	0,043	1,9
279	-	154	23,5	0,060	3,0
280	-	150	21,0	0,043	3,0
281	-	150	33,0	0,011	7,0
284	-	149	23,0	0,037	1,6
285	-	149	22,5	1,355	53,7
286	-	149	22,5	1,085	51,0
287	-	149	24,0	0,403	20,1
291	-	148	23,0	0,129	5,9
292	-	148	23,0	0,123	5,6
293	-	148	23,0	0,214	9,5
294	-	148	22,5	0,139	6,5
296	Annet,Bois des Vallières	148	23,5	0,248	10,7
299	-	148	23,0	0,150	6,5
301	-	148	23,0	0,045	2,0
302	-	148	23,0	0,138	6,0
303	-	148	23,0	0,098	4,2
304	-	148	22,0	1,660	84,0
305	-	148	22,5	0,111	5,7
306	-	148	27,0	0,089	5,5
308	-	148	23,5	0,178	8,4
311	Vaujours	150	25,0	0,074	4,5
312	-	150	29,5	0,059	4,9
313	-	150	30,0	0,035	22,5
316	-	153	24,0	0,432	20,7
317	-	153	23,0	0,110	4,9
318	-	153	22,5	0,052	2,3
319	-	153	27,5	0,450	31,4
320	-	153	29,0	0,329	25,9
322	-	154	23,0	0,372	17,4
323	-	154	21,5	2,770	134,6
333	Gagny	154	23,0	0,032	1,4
335	-	154	23,0	0,345	16,1
336	-	154	23,0	0,035	1,6
337	-	154	24,0	0,044	2,2
338	-	154	23,0	0,550	25,4

1	7	8	9	10	11	12	13
238	0,9	18,5	47,7	7,6	-	-	99,7
239	1,5	17,7	45,9	9,3	-	-	100,4
241	0,7	21,2	53,8	1,2	-	-	100,0
243	6,5	16,1	39,3	12,7	-	-	99,4
244	2,7	20,7	52,1	1,6	-	-	100,2
252	0,9	20,9	54,1	0,8	-	-	100,0
253	0,5	20,8	53,2	1,9	-	-	99,5
254	1,3	20,6	52,3	1,9	-	-	99,3
255	1,6	19,7	50,4	4,5	-	-	100,2
256	0,9	21,1	54,5	0,7	-	-	99,9
261	2,1	20,0	52,1	2,5	-	-	99,6
264	0,8	20,1	51,0	4,0	-	-	100,0
267	2,7	20,5	51,5	2,6	-	-	100,4
269	3,6	19,6	49,8	4,0	-	-	100,7
270	1,3	19,3	49,2	6,0	-	-	100,4
272	4,1	20,3	53,0	0,3	-	-	100,3
274	3,9	19,3	47,8	4,9	-	-	99,4
276	1,2	20,0	50,2	3,8	-	-	99,3
277	0,9	21,2	54,0	0,5	-	-	99,6
278	1,2	21,0	54,2	1,0	-	-	100,4
279	3,8	19,1	48,1	5,7	-	-	100,3
280	10,1	15,1	33,6	16,8	2,5	-	100,1
281	5,8	6,7	13,9	39,7	-	-	99,2
284	0,7	20,9	53,9	1,4	-	-	99,9
285	1,8	20,3	52,5	1,4	-	-	99,9
286	1,4	20,0	52,2	2,2	-	-	99,4
287	0,9	19,3	48,5	5,9	-	-	99,0
291	1,1	20,4	52,4	1,9	-	-	98,9
292	0,9	20,7	52,6	2,2	-	-	99,3
293	0,3	21,2	54,4	0,8	-	-	99,9
294	1,2	20,2	51,1	3,0	0,5	-	98,6
296	0,3	21,2	55,6	0,3	-	-	101,1
299	0,3	21,1	55,3	0,3	-	-	100,2
301	0,3	21,3	55,3	0,0	-	-	99,9
302	0,2	21,0	55,2	0,4	-	-	99,9
303	0,3	20,6	55,6	0,3	-	-	99,9
304	1,6	18,1	49,2	5,9	0,9	-	99,4
305	4,8	19,0	46,4	6,4	0,7	-	99,9
306	2,4	15,0	36,9	17,7	-	-	99,1
308	2,6	19,7	51,2	3,4	-	-	100,6
311	4,4	15,2	36,6	17,3	1,1	-	99,7
312	4,9	10,4	24,9	29,2	-	-	99,0
313	2,4	5,1	3,3	52,2	-	-	99,0
316	1,2	19,5	50,4	4,2	-	-	99,7
317	0,9	20,8	53,5	1,5	-	-	99,8
318	0,6	20,6	53,3	1,6	0,5	-	99,2
319	2,5	13,8	35,6	19,6	-	-	99,5
320	3,5	12,2	30,8	24,7	-	-	100,5
322	2,1	20,3	51,9	1,6	-	-	99,3
323	2,0	19,7	52,6	1,4	-	-	100,0
333	1,3	21,0	54,1	0,5	-	-	99,9
335	0,9	20,8	54,6	0,5	-	-	100,2
336	1,7	20,9	53,5	1,1	-	-	100,2
337	1,8	18,9	48,0	6,1	-	-	98,8
338	1,0	20,2	52,6	2,5	-	-	99,9

1	2	3	4	5	6
339	Chénay-Gagny	153	22,5	0,590	27,7
340	"	153	22,5	1,275	72,6
341	"	153	23,0	0,029	1,3
342	"	153	23,5	0,029	1,3
345	Carnetin	153	21,0	1,990	95,6
346	"	153	22,0	2,185	104,7
347	"	153	23,0	0,042	1,9
350	Noisy-le-Sec	153	23,0	0,037	1,7
351	"	153	23,5	0,038	1,7
354	Waltenheim	138	22,5	0,126	5,7
356	"	138	23,0	0,502	22,8
357	"	138	25,5	0,284	12,1
363	"	138	28,0	0,191	7,1
366	"	138	26,5	0,648	25,7
367	"	138	17,0	0,270	19,5
368	"	138	23,0	0,019	0,8
370	"	138	27,5	0,219	9,2
371	"	138	22,5	0,185	8,3
372	"	138	24,5	0,097	4,1
373	"	138	20,0	0,055	3,0
375	Willgottheim	137	23,0	0,151	6,7
376	"	137	19,0	0,168	11,8
377	"	137	21,0	0,106	6,2
379	"	137	23,0	0,124	5,8
380	"	137	20,0	0,070	4,0
381	Windsheim (I)	136	22,0	0,143	6,6
385	"	136	23,0	0,134	6,0
387	"	136	22,5	0,168	11,9
400	"	136	22,5	0,138	6,4
401	"	136	22,0	0,126	5,7
402	"	136	23,0	0,128	5,6
404	"	136	23,0	0,164	7,4
406	Förste/Harz	162	23,0	0,090	3,9
407	"	162	23,0	0,013	0,6
410	"	94	24,0	0,138	5,9
411	"	94	28,5	0,116	4,0
416	"	94	23,0	0,145	6,3
418	Hörden/Harz	162	23,0	0,018	0,8
419	"	110	24,0	0,033	1,5
420	Dom-Düna/Harz	162	23,0	0,020	0,9
421	Jettenhöhle/Harz	162	23,0	0,030	1,3
422	"	162	23,5	0,035	1,5
423	"	110	23,5	0,039	1,7
424	"	110	23,0	0,055	2,4
425	Roemerstein/Harz	103	30,0	0,094	3,3
426	Aschenhütte/Harz	103	23,5	0,013	0,6
428	Katzenstein/Harz	103	25,0	0,104	4,1
429	Tettenborn/Harz	103	23,5	0,095	4,2
430	"	103	23,0	0,088	3,9
431	"	103	29,0	0,109	3,9
432	Kranichstein/Harz	103	23,5	0,065	2,8
433	"	103	22,5	0,065	2,9
434	"	103	22,5	0,080	3,6
435	"	103	29,0	0,085	3,0

1	7	8	9	10	11	12	13
339	2,0	20,1	51,7	2,5	-	-	99,4
340	1,5	16,2	43,5	13,2	2,3	-	100,5
341	0,3	20,7	53,4	1,9	-	-	99,4
342	0,4	20,7	53,2	2,2	-	-	100,0
345	3,8	19,4	52,1	1,0	-	-	99,3
346	3,0	18,3	52,4	1,4	-	-	99,3
347	1,3	20,6	53,5	0,8	-	-	99,2
350	0,9	20,7	53,5	1,2	-	-	99,3
351	1,2	20,4	52,8	2,3	-	-	100,2
354	2,6	20,8	53,1	0,7	-	-	99,8
356	1,3	20,4	53,4	1,4	-	-	100,0
357	3,5	7,7	56,6	5,3	0,9	-	99,7
363	1,2	1,5	64,4	3,5	0,7	-	99,5
366	2,2	5,3	61,2	3,0	0,5	-	99,4
367	23,3	14,5	33,5	8,9	1,7	-	99,2
368	0,4	20,9	55,1	0,4	-	-	99,8
370	2,0	0,9	57,4	9,5	1,6	-	99,1
371	1,4	21,1	53,6	0,5	-	-	99,3
372	1,8	14,6	56,4	1,9	-	-	99,3
373	15,9	17,3	44,1	2,9	-	-	100,3
375	1,1	21,7	53,8	1,1	-	-	99,8
376	14,1	13,8	34,2	15,0	3,1	-	100,0
377	8,2	16,3	41,4	11,0	2,2	-	100,2
379	2,6	19,9	51,0	2,7	-	-	99,3
380	8,2	16,1	41,7	11,0	2,9	-	100,0
381	3,3	20,0	51,9	1,9	0,5	-	99,7
385	1,2	20,8	54,1	0,8	-	-	100,0
387	2,1	13,2	34,0	23,5	4,4	-	99,9
400	1,6	20,0	51,5	3,1	0,6	-	99,4
401	4,9	20,7	53,2	0,0	-	-	100,9
402	0,9	21,0	54,7	0,4	-	-	100,1
404	2,2	20,2	53,1	1,6	-	-	100,3
406	0,4	21,2	55,5	0,0	-	-	100,2
407	0,4	21,2	55,6	0,0	-	-	100,2
410	0,4	20,1	56,1	0,0	-	-	100,7
411	1,0	0,3	69,8	0,4	-	-	100,1
416	0,7	21,0	55,5	0,1	-	-	100,5
418	0,4	21,0	54,8	0,4	-	-	99,6
419	0,4	19,8	52,4	3,3	-	-	99,9
420	0,3	21,1	54,6	0,8	-	-	99,8
421	0,3	21,2	55,7	0,0	-	-	100,3
422	0,4	20,8	54,9	0,7	-	-	100,3
423	1,0	20,9	55,2	0,3	-	-	101,1
424	0,5	21,2	55,7	0,1	-	-	100,6
425	0,4	1,4	67,4	1,9	-	-	101,2
426	0,3	20,5	54,1	1,9	-	-	100,3
428	0,3	11,9	61,1	0,7	-	-	99,2
429	0,5	20,8	54,4	1,2	-	-	100,5
430	0,4	21,1	54,5	1,2	-	-	100,3
431	1,2	0,9	67,4	1,1	-	-	99,8
432	0,4	21,3	55,3	0,3	-	-	100,9
433	2,1	20,8	54,1	0,3	-	-	99,8
434	0,4	20,4	52,8	3,1	1,0	-	100,3
435	0,2	0,7	69,0	0,7	-	-	99,8

1	2	3	4	5	6
436	Kranichstein/Harz	103	22,5	0,058	2,6
437	"	103	23,5	0,045	2,0
438	Quedlinburg	162	23,0	0,019	0,8
440	Stadtoldendorf	103	23,0	0,076	3,3
441	"	103	26,0	0,133	5,1
442	Courmayeur	159	23,0	0,600	26,7
445	Jettenhöhle/Harz	162	23,5	0,015	0,6
448	Hüttenberg/Kärnten	157	21,5	0,030	1,5
449	"	157	23,0	0,144	7,9
451	Ippesheim/Mainfranken	136	21,5	0,138	6,4
452	Dottenheim/Mainfranken	160	23,0	0,013	0,6
455	Mühlenberg/Harz	160	22,5	0,023	1,0
456	Jena	160	22,5	0,014	0,6
457	Wutachtal/Schwarzwald	160	23,0	0,012	0,5
476	Markt Einersheim	134	21,5	0,463	28,8
477	"	134	22,0	0,149	7,8
478	"	134	22,0	0,121	7,5
479	"	134	23,5	0,135	5,9
480	"	134	22,5	0,146	7,5
481	"	134	23,0	0,150	7,3
488	"	134	22,5	0,129	8,1
492	"	134	22,0	0,166	9,7
493	"	134	23,0	0,144	6,5
494	"	134	22,5	0,143	6,6
495	"	134	23,0	0,141	6,4
496	"	134	23,0	0,156	6,8
508	Iphofen	133	23,0	0,159	6,9
509	"	133	23,5	0,152	6,8
510	"	133	23,0	0,134	6,0
511	"	133	22,5	0,190	9,3
512	"	133	22,0	0,185	9,4
513	"	133	23,5	0,157	7,0
517	Hüttenheim	135	23,0	0,144	6,5
518	"	135	23,0	0,117	5,2
519	"	135	23,0	0,117	6,3
521	"	135	27,0	0,301	11,1
523	"	135	25,5	0,159	6,3
524	"	135	28,0	0,155	5,6
525	"	135	28,0	0,163	5,9
527	"	135	28,0	0,159	5,7
529	"	135	25,0	0,146	8,1
530	"	135	21,0	0,078	13,3
531	Iphofen	160	23,0	0,013	0,6
532	"	138	20,0	1,450	75,9
535	"	138	18,0	0,016	1,3
544	"	161	22,5	0,585	26,7
545	"	138	23,0	0,165	7,3
546	"	138	20,0	0,294	15,1
547	"	138	23,0	0,051	2,2
548	Sperenberg	110	23,0	0,045	1,9
551	"	110	23,0	0,045	1,9
552	"	110	23,0	0,068	2,9
556	Kl.Seeberg bei Gotha	160	23,0	0,016	0,7
557	Rüdersdorf bei Berlin	161	23,0	0,010	0,4

1	7	8	9	10	11	12	13
436	2,9	20,4	52,9	0,5	-	-	99,2
437	0,6	21,0	54,8	0,3	-	-	100,2
438	0,7	20,9	55,4	0,1	-	-	100,1
440	0,3	20,8	55,3	0,1	-	-	99,5
441	7,4	4,3	62,5	0,3	-	-	100,6
442	0,7	20,2	54,6	1,2	-	-	100,2
445	0,5	21,0	56,0	0,1	-	-	101,1
448	4,0	18,2	49,7	6,4	+	-	95,8
449	6,9	17,7	44,1	6,6	+	-	98,4
451	4,6	20,4	52,0	0,3	-	-	98,9
452	0,4	21,2	55,1	0,1	-	-	99,7
455	1,0	21,4	55,0	0,0	-	-	99,9
456	2,0	21,0	53,5	0,0	-	-	99,0
457	0,6	21,0	55,2	0,1	-	-	99,9
476	10,4	16,0	39,1	11,9	1,5	-	100,9
477	4,3	17,9	45,7	8,5	1,6	-	100,2
478	2,2	15,2	38,7	18,3	3,8	-	100,3
479	0,5	20,8	54,8	0,5	-	-	100,2
480	1,8	18,0	46,7	9,1	1,8	-	100,1
482	1,4	17,7	49,3	6,5	1,1	-	99,2
488	2,0	15,0	38,1	18,7	3,5	-	99,9
492	4,5	16,1	41,0	13,4	2,4	-	99,6
493	1,2	20,3	53,6	1,8	-	-	100,0
494	2,3	19,8	52,2	1,9	-	-	98,8
495	1,8	20,0	53,3	1,5	-	-	99,7
496	0,7	21,1	55,0	0,0	-	-	101,0
508	0,9	20,9	54,6	0,7	-	-	100,3
509	0,9	21,0	53,8	1,1	-	-	100,5
510	1,3	20,5	53,5	1,1	-	-	99,5
511	5,6	18,8	49,4	2,9	-	-	99,4
512	2,7	18,8	47,3	6,8	1,3	-	99,1
513	0,9	20,8	53,7	1,0	-	-	100,1
517	1,0	21,0	53,4	0,8	-	-	99,3
518	0,6	20,9	53,9	0,8	-	-	99,3
519	18,7	17,8	44,4	0,3	-	-	99,8
521	4,8	1,4	65,1	0,0	-	-	98,6
523	11,0	2,5	60,4	0,4	-	-	99,8
524	1,2	0,8	66,8	1,5	0,5	-	99,0
525	1,8	1,5	66,6	1,2	-	-	99,0
527	1,0	1,5	67,0	0,7	-	-	98,4
529	6,3	1,1	43,4	20,2	3,9	-	100,1
530	8,6	1,5	12,7	46,1	9,0	-	99,0
531	0,7	21,2	55,0	0,4	-	-	100,3
532	12,7	18,3	47,4	0,4	-	-	100,2
535	17,7	10,3	23,5	24,5	4,9	-	98,9
544	2,8	20,0	53,1	0,7	-	-	99,7
545	0,4	21,0	54,5	0,5	-	-	99,6
546	14,7	18,3	47,0	0,5	-	-	100,8
547	0,6	21,1	55,1	0,0	-	-	99,9
548	0,8	21,0	55,7	0,1	-	-	100,6
551	0,4	21,2	55,9	0,0	-	-	100,5
552	0,5	21,2	55,6	0,0	-	-	100,4
556	1,5	21,1	54,5	0,1	-	-	100,2
557	0,7	21,0	55,0	0,1	-	-	99,3

1	2	3	4	5	6
560	Arnave/Ariège	139	29,0	0,174	6,0
564	Rottleberode/Harz	94	23,5	0,070	3,0
567	Eisleben	164	23,0	0,048	2,1
576	Vorderbrühl	157	22,0	0,295	13,4
581	Soos bei Baden/Wien	164	22,5	0,045	2,0
583	Göstritz/Semmering	157	22,0	0,350	39,6
584	-	157	23,0	0,309	10,7
585	Vorderbrühl	157	14,5	0,043	3,2
586	-	157	22,0	0,066	3,0
587	-	157	22,0	0,090	4,1
588	-	161	23,0	0,012	0,5
590	Hall in Tirol	157	27,5	0,185	6,8
595	Scheffau bei Golling	162	23,5	0,041	1,8
597	Mooseck bei Golling	157	22,5	0,068	2,9
610	Windsheim (II)	136	22,5	0,328	15,3
613	-	136	22,0	0,418	19,7
614	-	136	21,5	0,158	7,3
616	-	136	21,0	0,139	9,1
618	-	136	23,0	0,201	9,1
626	Saarfels	160	22,5	0,008	0,3
626II	-	(15)	16,5	0,062	5,1
627	Weenzen bei Alfeld	110	21,5	0,028	1,4
632	-	110	23,0	0,045	2,0
637	Förste/Harz	94	23,0	0,085	3,7
640	-	94	25,5	0,103	4,2
641	-	94	23,0	0,088	3,8
649	-	94	23,5	0,131	5,6
653	-	162	23,0	0,246	10,8
655	-	94	22,0	0,154	6,9
658	Stuttgart	136	18,0	0,160	12,1
659	-	162	23,0	0,031	1,4
660	-	160	23,0	0,020	0,9
661	-	161	22,5	0,114	5,1
663	-	136	23,5	0,100	4,5
667	Weenzen bei Alfeld	110	23,5	0,032	1,4
668	-	110	23,0	0,040	1,7
669	Niederröblingen	104	29,5	0,204	7,4
671	-	104	29,5	0,124	4,4
672	-	104	29,0	0,130	4,6
673	-	104	29,5	0,224	7,8
675	-	104	28,5	0,171	6,4
677	-	104	29,0	0,124	4,3
678	Wiesloch/Baden	163	23,0	0,043	1,9
683	Klein-Steimke b.Königsl.	163	23,0	0,012	0,5
686	Reitlingstal im Elm	158	17,5	0,016	1,0
692	Rottleberode	162	23,0	0,029	1,3
693	Friedrichroda	162	23,0	0,038	1,6
694	Schmerbach/Kreis Gotha	103	23,0	0,335	14,7
695	-	160	23,0	0,016	0,7
697	Saarfels	160	23,0	0,011	0,5
698	-	160	23,0	0,007	0,3
700	-	161	24,0	0,080	3,4
703	Vaujours	150	32,0	0,054	8,7
704	-	153	22,0	0,024	1,1

1	7	8	9	10	11	12	13
560	0,4	0,7	69,7	0,0	–	–	100,0
564	0,4	20,9	55,8	0,1	–	–	100,8
567	0,3	20,7	55,6	0,0	–	–	99,6
576	3,9	20,6	55,2	0,3	–	–	100,3
581	2,1	21,2	54,2	0,1	–	–	100,1
583	10,9	4,4	35,9	23,3	4,5	–	99,5
584	0,6	0,5	69,5	0,0	–	–	99,9
585	9,3	29,6	32,3	2,3	–	–	87,8
586	1,6	22,3	52,8	0,0	–	–	98,8
587	1,5	22,0	52,9	0,0	–	–	96,9
588	1,2	21,2	54,6	0,1	–	–	100,1
590	4,2	2,1	65,1	0,0	–	–	99,7
595	0,9	21,1	55,6	0,0	–	–	101,1
597	1,0	20,8	55,6	0,0	–	–	99,9
610	2,9	20,0	51,5	2,2	–	–	99,7
613	1,9	19,8	51,2	1,2	–	–	99,6
614	1,4	21,2	52,0	1,0	0,5	–	99,8
616	7,4	14,3	38,9	7,4	3,3	–	99,6
618	1,0	20,3	53,0	2,5	–	–	99,8
624	1,3	21,1	54,5	0,1	–	–	99,5
626 II	[illegible]	11,0	25,3	15,1	2,5	–	99,7
627	2,0	25,8	49,5	0,8	–	–	100,1
632	0,6	21,2	55,1	0,3	–	–	100,2
637	0,4	20,9	55,1	0,4	–	–	100,0
640	0,4	14,5	60,1	0,0	–	–	100,7
641	0,1	21,2	55,0	0,3	–	–	100,3
649	0,1	19,5	52,2	0,1	–	–	100,1
653	0,4	20,6	54,5	0,7	–	–	100,1
655	2,6	20,9	51,5	0,3	–	–	99,5
658	12,1	13,6	31,5	16,2	2,5	–	99,3
659	1,2	20,9	54,2	0,3	–	–	99,9
660	0,7	21,1	55,3	0,3	–	–	100,4
661	3,2	20,6	53,1	0,3	–	–	100,1
663	1,4	20,1	52,9	2,0	–	–	100,0
667	0,4	21,0	55,4	0,1	–	–	100,4
668	0,3	21,2	55,3	0,0	–	–	99,8
669	0,8	0,4	66,7	2,6	–	–	100,2
671	0,7	0,5	67,3	2,0	–	–	100,1
672	0,6	0,4	68,6	0,8	–	–	99,7
673	0,5	0,1	69,2	0,7	–	–	100,5
675	1,1	0,3	64,6	3,1	0,5	–	99,9
677	0,7	0,3	67,2	0,5	–	–	99,7
678	1,1	21,4	55,1	0,0	–	–	100,6
685	0,8	21,1	55,1	0,1	–	–	100,1
686	22,5	15,4	37,6	2,0	–	–	100,0
692	2,2	21,3	55,4	0,0	–	–	100,1
693	0,7	21,7	55,1	0,0	–	–	99,9
694	0,8	21,0	55,0	0,1	–	–	100,7
695	1,7	21,2	54,4	0,1	–	–	100,1
697	0,4	21,2	55,1	0,0	–	–	100,0
698	0,6	21,2	55,1	0,1	–	–	100,0
700	0,4	18,1	57,2	0,1	–	–	99,9
703	5,2	5,3	12,2	43,2	1,7	–	99,1
704	2,5	19,7	50,1	4,0	1,5	–	99,8

1	2	3	4	5	6
705	Vaujours	153	22,5	0,715	32,6
708	Unterwellenborn bei	101	22,5	0,094	4,2
710	" Saalfeld	160	23,0	0,011	0,5
712	Krolge bei Pößneck	103	23,0	0,150	6,7
713	Nordhausen/Thür.	-	23,5	0,013	-
714	"	-	23,5	0,013	-
719	Sennendelah b.Königshütter	163	23,0	0,007	0,3
721	Bettancourt/Seine-et-Oise	164	23,0	0,043	1,9
722	Sahara	164	16,5	0,033	2,2
729	Niedersachswerfen	162	22,5	0,025	1,1
731	Hallstatt	157	28,5	0,135	4,8
734	Moosenk bei Gelling	157	23,5	0,090	3,2
735	"	162	21,5	1,064	2,9
742	Ermatingen/Untachtal	160	21,0	0,013	0,5
743	Sehirnding/Ofr	164	23,0	0,028	1,2
748	Hyères/Provence	12	23,0	0,178	7,8
751	Göschwitz bei Jena	161	22,5	0,046	2,0
752	"	158	22,5	0,148	6,6
753	Hotzelberg b.Friedrichr.	158	22,5	0,163	7,2
754	Kl.Seeberg bei Gotha	160	22,0	0,017	0,8
758	Ihn	(14)	21,5	0,014	3,5
759	Hallstatt	157	27,0	0,204	8,5
760	Lägerdorf/Holstein	162	23,0	0,023	1,0
762	Jenzig bei Jena	160	23,0	0,020	0,9
765	Bad Blankenburg/Thür.	160	23,0	0,016	0,7
766	Bad Lauterberg/Harz	158	18,0	0,073	4,5
768	Sondershausen	110	28,5	0,151	5,4
769	"	110	28,0	0,111	4,0
770	Sangerhausen	104	23,0	0,137	5,1
771	"	104	28,0	0,161	5,2
774	"	104	29,0	0,109	3,8
774	Siersburg	124	22,0	0,121	5,4
775	"	124	21,5	0,121	5,7
776	"	124	8,5	0,013	1,6
777	"	124	10,2	0,019	1,8
780	"	124	21,5	0,173	8,4
781	"	124	14,0	0,278	16,3
784	Hütschersmühle b.Siersb.	160	23,0	0,018	0,8
785	Koenigsmacher	137	23,0	0,153	4,7
786	"	137	26,5	0,134	4,8
787	"	131	28,0	0,148	5,3
788	"	137	23,2	0,143	6,3
789	"	137	27,5	0,143	5,2
791	Vaujours	(11)	23,0	0,328	15,7
792	"	(11)	21,5	0,186	8,8
793	"	(11)	24,5	0,019	2,0
794	"	(11)	23,0	0,248	12,1
795	"	(11)	22,5	0,139	6,1
796	"	(11)	23,0	0,136	6,3
797	"	(11)	23,0	0,130	6,9
798	"	(11)	22,0	0,299	15,0
800	Altwiesloch	120	22,0	0,120	6,0
801	"	120	23,0	0,136	6,2
802	"	161	22,5	0,019	3,5

1	7	8	9	10	11	12	13
705	0,8	20,4	53,4	1,6	-	-	99,4
708	3,2	20,6	53,4	0,1	-	-	99,9
710	0,7	21,6	55,2	0,0	-	-	100,5
712	1,7	1,1	59,2	8,0	0,6	-	99,8
713	0,5	0,4	0,4	59,2	-	-	100,0
714	0,9	0,9	0,5	57,3	-	-	98,1
719	1,0	21,2	55,1	0,0	-	-	100,3
721	1,0	21,1	54,5	0,4	-	-	100,0
722	31,8	14,2	36,0	1,8	-	-	100,3
729	1,9	21,2	53,2	0,3	-	-	99,1
731	0,7	2,0	68,0	0,1	-	-	99,4
734	0,9	18,6	44,5	10,8	1,3	-	99,7
735	3,4	21,2	53,1	0,3	-	-	100,6
742	0,4	21,1	55,4	0,0	-	-	99,9
743	0,9	21,4	54,8	0,0	-	-	100,1
748	0,7	22,0	54,6	0,1	-	-	100,6
751	0,9	21,0	54,9	0,0	-	-	99,3
752	1,3	20,8	54,4	0,1	-	-	99,3
753	1,8	20,7	54,3	0,5	-	-	100,0
754	4,8	20,2	51,7	0,5	-	-	99,2
758	5,7	20,6	51,3	0,5	-	-	99,7
759	1,8	1,1	57,9	9,3	2,0	-	99,3
760	0,3	21,3	55,4	0,0	-	-	100,0
762	0,6	21,3	55,3	0,0	-	-	100,2
763	0,8	21,2	54,5	0,3	-	-	99,8
766	28,3	11,2	38,6	4,6	0,6	-	101,4
768	0,7	1,1	66,7	2,2	-	-	99,4
769	1,4	2,7	66,8	0,0	-	-	99,0
770	0,8	0,9	64,8	4,0	-	-	99,6
771	1,2	0,9	62,0	6,7	1,3	-	100,3
772	0,6	0,8	68,2	1,4	-	-	100,1
774	4,7	20,1	52,0	0,8	-	-	99,7
775	6,8	20,3	50,9	0,8	-	-	100,4
776	56,5	9,5	18,9	4,0	0,6	-	99,1
777	26,4	10,2	21,7	21,0	3,9	-	99,7
780	5,0	19,6	50,3	2,6	0,7	-	99,9
781	15,5	16,2	39,7	7,4	1,4	-	99,5
784	0,2	21,2	55,2	0,0	-	-	99,6
785	0,5	0,5	68,6	0,7	-	-	99,4
786	1,3	1,4	67,7	0,1	-	-	99,1
787	2,2	3,4	66,8	0,5	-	-	101,1
788	3,8	11,7	34,2	1,8	0,7	NaCl	95,8
789	2,2	2,8	64,5	1,1	-	NaCl	98,2
791	1,2	19,4	50,2	4,6	0,6	-	99,3
792	1,8	19,1	48,2	6,5	0,5	-	99,7
793	2,1	18,5	45,9	7,9	-	-	98,9
794	1,5	19,5	49,6	5,2	0,7	-	99,8
795	2,1	18,9	50,1	4,6	0,9	-	99,2
796	1,2	20,2	51,7	2,7	-	-	99,0
797	2,0	20,1	52,0	2,7	-	-	100,0
798	4,3	17,6	45,1	8,7	2,7	-	100,7
800	3,1	19,9	51,6	2,2	0,6	-	99,3
802	2,4	19,7	52,7	2,2	-	-	100,3
803	2,0	20,7	53,7	0,4	-	-	99,4

1	2	3	4	5	6
805	Freienwalde/Mark Brandbg.	164	22,5	0,038	2,6
806	Obrigheim/Neckar	120	27,5	0,139	5,3
807	-	120	28,0	0,076	2,7
808	-	120	26,0	0,154	6,0
811	-	120	22,5	0,171	8,0
816	Helmstedt	163	21,5	0,018	0,8
817	Seckach/Baden	117	27,5	0,665	24,8
818	-	117	23,0	0,094	4,3
819	-	117	23,0	0,118	5,2
820	-	117	21,5	0,120	6,3
821	-	117	21,5	0,179	9,7
822	-	117	22,5	0,121	6,4
823	-	161	22,5	0,065	3,0
824	-	117	23,5	0,146	6,3
826	-	117	23,5	0,122	5,3
827	-	117	24,0	0,169	8,1
828	-	117	23,5	0,265	13,1
829	-	117	23,0	0,144	6,5
830	-	117	23,0	0,107	5,3
831	-	117	23,0	0,134	6,0
832	-	117	23,5	0,104	4,5
833	Rohrbach-les-Bitsch	162	23,0	0,022	1,0
835	Seckach/Baden	162	23,0	0,030	1,3
836	-	160	23,5	0,011	0,5
849	Timmenrode/Harz	138	22,5	0,063	2,8
850	-	138	22,5	0,073	3,2
851	-	160	23,0	0,025	1,1
854	Vaujours	163	23,0	0,011	0,5
855	-	163	23,0	0,013	0,6
856	Neuilly-Plaisance	163	23,5	0,010	0,4
857	Malemort/Vaucluse	155	23,0	0,146	6,5
858	Mazan/Vaucluse	155	22,0	4,012	202,0
859	-	162	23,0	0,019	0,8
860	Auriol/B.-du-Rhône	139	22,5	0,220	10,1
861	-	139	22,0	0,164	7,4
862	-	139	21,0	0,192	33,3
863	La Roque/Vaucluse	155	24,0	0,950	46,2
864	Aragona/Sizilien	162	23,0	0,017	0,8
865	Col du Port/Pyrenäen	139	22,0	0,259	11,8
866	-	139	18,0	0,309	17,8
868	-	139	19,0	0,153	8,2
869	-	139	19,0	0,042	2,3
870	-	139	18,0	0,103	5,7
871	Rottleberode/Harz	162	23,0	0,076	3,3
872	Krölpa bei Pößneck/Thür.	103	23,0	0,111	4,8
873	-	103	23,0	0,183	8,2
874	-	103	23,0	0,106	4,7
875	Friedrichroda(Marienhöhle)	162	23,0	0,044	1,9
877	Rottleberode/Harz	162	22,5	0,044	1,9
879	Quedlinburg	162	23,0	0,018	0,8
880	-	160	22,5	0,014	0,6
882	St.Benoît bei Digne	159	23,0	0,152	6,8
883	unbekannt	158	23,5	0,090	3,9
884	Hütschermühle b Sierck	125	23,0	0,183	8,3

1	7	8	9	10	11	12	13
805	2,1	21,5	54,4	0,0	-	-	100,6
806	2,3	5,0	62,7	2,6	-	-	100,2
807	1,4	1,9	67,3	0,3	-	-	99,0
808	3,2	7,6	61,7	2,0	0,6	-	101,3
811	2,4	19,4	51,2	3,4	0,7	-	99,8
816	3,6	20,8	52,9	0,1	-	-	98,9
817	1,5	4,5	64,9	1,7	-	-	99,8
818	3,5	16,6	52,0	3,7	0,7	-	99,6
819	0,9	20,5	54,9	0,1	-	-	99,5
820	5,2	18,7	45,9	6,4	1,1	-	98,9
821	6,4	17,5	44,6	8,2	1,5	-	99,9
822	6,7	17,5	45,2	6,5	-	-	99,5
823	3,5	20,3	52,5	1,1	-	-	100,
824	0,4	21,1	55,5	0,0	-	-	100,6
826	0,5	20,7	54,9	0,4	-	-	100,1
827	1,5	19,4	50,3	5,2	-	-	100,6
828	4,7	19,0	48,7	4,8	-	-	101,0
829	1,3	20,6	53,6	1,2	-	-	99,8
830	4,9	19,0	48,6	4,0	-	-	99,6
831	2,8	20,3	53,5	1,1	-	-	100,8
832	0,5	20,5	55,4	0,4	-	-	100,5
833	0,4	21,5	54,9	0,0	-	-	99,8
835	0,5	21,3	55,2	0,0	-	-	100,0
836	0,4	21,0	55,6	0,1	-	-	100,6
849	2,4	21,0	54,1	0,0	-	-	100,4
850	3,1	21,0	54,0	0,0	-	-	100,7
851	0,4	21,4	55,5	0,0	-	-	100,4
854	0,6	21,0	54,6	1,0	-	-	100,2
855	0,8	21,2	54,6	0,3	-	-	99,9
856	0,3	21,2	55,5	0,1	-	-	100,6
857	0,5	20,7	54,3	0,5	-	-	99,5
858	1,2	18,5	52,0	2,3	-	-	100,0
859	0,2	21,0	55,2	0,0	-	-	99,4
860	3,6	20,2	52,3	1,5	-	-	100,3
861	1,1	15,1	53,0	0,1	-	-	99,2
862	5,5	4,5	13,6	45,4	8,9	-	99,1
863	1,4	18,5	50,3	5,0	-	-	100,2
864	0,5	22,3	52,9	1,6	-	-	100,3
865	3,7	20,6	52,9	0,0	-	-	99,5
866	20,1	19,2	41,9	0,8	-	-	100,3
867	15,1	20,3	44,7	0,8	-	-	100,1
869	16,3	19,3	44,3	0,7	-	-	99,7
870	17,6	19,0	43,1	1,2	0,5	-	99,5
871	0,2	20,9	55,4	0,4	-	-	100,0
872	1,0	21,2	55,0	0,1	-	-	100,4
873	1,1	20,3	53,7	1,6	-	-	100,4
874	0,3	20,8	54,4	1,2	-	-	99,2
875	1,2	21,2	54,4	0,1	-	-	99,9
877	0,6	21,9	54,6	0,0	-	-	99,8
879	0,5	21,2	54,8	0,0	-	-	99,5
880	2,6	20,7	53,9	0,1	-	-	99,7
882	0,5	20,5	53,5	1,8	-	-	99,5
883	0,6	21,2	55,2	0,0	-	-	100,6
884	1,4	21,6	53,1	1,6	-	-	100,9

1	2	3	4	5	6
885	Hörden/Harz	162	23,5	0,033	1,4
886	Saarfels	123	22,5	0,106	4,8
901	Ormesheim	(13)	22,0	0,104	5,2
902	"	(13)	21,0	0,128	7,4
903	"	(13)	22,5	0,099	4,6
904	"	(13)	23,0	0,103	4,6
905	"	(13)	22,5	0,084	4,0
906	"	(13)	22,5	0,106	4,9
907	"	(13)	24,0	0,115	5,0
908	"	(13)	24,5	0,113	5,7
909	"	(13)	26,0	0,125	5,0
910	"	(13)	21,5	0,093	5,4
911	"	(13)	16,5	0,050	5,5
912	"	(13)	12,0	0,074	10,2
913	"	(13)	25,5	0,143	6,2
914	"	(13)	25,0	0,119	5,6
915	"	(13)	28,0	0,138	5,0
916	"	(13)	15,0	0,085	6,2
917	"	(13)	28,0	0,138	5,0
918	"	(13)	27,5	0,143	5,3
919	"	(13)	28,0	0,145	5,3
920	"	(13)	28,0	0,144	5,1
921	"	(13)	27,5	0,155	5,8
922	"	(13)	23,0	0,158	7,0
923	"	(13)	23,0	0,151	7,4
924	"	(13)	25,5	0,145	6,0
925	" ,Durchschnitt von 901 - 924	-	23,0	0,113	5,2

1	7	8	9	10	11	12	13
885	0,4	21,4	55,4	0,0	-	-	100,7
886	2,2	20,4	53,3	0,3	-	-	98,8
901	4,1	18,2	47,7	6,5	1,3	-	99,9
902	9,4	15,8	41,5	11,0	2,2	-	101,0
903	2,1	19,8	52,1	2,9	0,5	-	100,0
904	1,2	19,9	53,3	2,6	0,5	-	100,6
905	3,8	19,5	51,0	3,3	0,7	-	100,9
906	1,9	19,7	51,6	3,7	0,9	-	100,4
907	1,3	19,3	50,9	3,0	0,7	-	100,5
908	5,5	4,7	47,4	14,2	2,8	-	99,2
909	2,8	8,9	60,3	2,9	-	-	99,6
910	11,9	9,4	41,4	12,8	2,6	-	99,7
911	24,4	9,2	20,5	24,8	4,7	-	99,6
912	44,0	10,9	17,2	13,5	2,6	-	99,8
913	6,3	4,4	55,9	6,0	1,2	-	99,4
914	5,6	3,8	51,3	11,3	2,2	-	99,3
915	2,1	2,5	66,0	1,2	-	-	99,5
916	3,9	15,7	33,0	3,4	0,6	-	99,7
917	2,0	2,7	65,7	1,5	-	-	99,0
918	2,2	2,4	64,4	2,3	0,5	-	99,4
919	2,1	1,9	65,5	1,6	-	-	99,3
920	1,1	1,4	67,5	0,8	-	-	99,0
921	1,0	2,1	64,0	1,9	-	-	98,7
922	2,6	2,7	63,3	2,5	0,5	-	98,8
923	8,5	9,8	49,2	7,5	1,5	-	99,7
924	5,1	5,6	58,4	3,4	0,7	-	98,9
925	2,8	15,9	51,8	4,6	0,9	-	99,1